PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-092429
(43)Date of publication of application : 10.04.1998

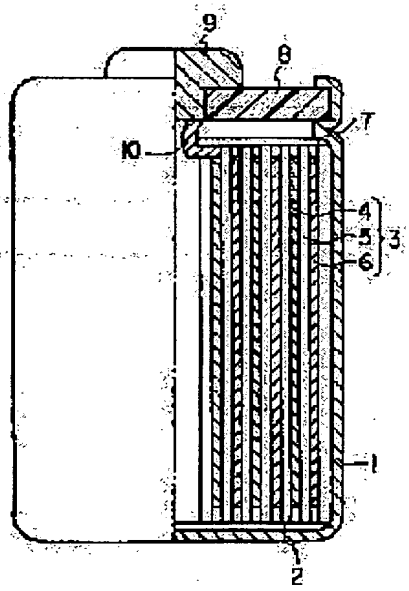
(51)Int.Cl. H01M 4/58
H01M 4/02
H01M 4/04
H01M 10/40

(21)Application number : 08-243788
(22)Date of filing : 13.09.1996

(71)Applicant : TOSHIBA CORP
(72)Inventor : FUJIWARA MASAFUMI
YAMADA SHUJI
SHIRAKAWA YASUHIRO
ISOZAKI YOSHIYUKI
SATO YUJI

(54) MANUFACTURE OF NON-AQUEOUS SOLVENT SECONDARY BATTERY AND NON-AQUEOUS SOLVENT SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:
PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the non-aqueous solvent secondary battery which prevents it from being overcharged/overdischarged locally when charging/discharging are repeated, makes its charging/discharging cyclic life long, and also makes its capacity restoring rate high when it is held under an environment of high temperatures.
SOLUTION: This non-aqueous solvent secondary battery is equipped with a positive electrode 4, a negative electrode 6 and non-aqueous electrolyte, which include at least either one group of particles out of particles of LiNiO2 or particles mainly composed of nickel oxide including lithium where a part of nickel contained in LiNiO2 is replaced with other elements in composition, particles of LiMn2O4 or particles mainly composed of lithium manganese compound oxide where a part of manganese contained in LiMn2O4 is replaced with other elements in composition, and each aforesaid particle is provided with a lithium oxide layer laid over its surface in a range of 0.1% by weight to 0.5% by weight.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.10.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

BEST AVAILABLE COPY

[Patent number]	2971403
[Date of registration]	27.08.1999
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)公開特許公報（Ａ）　(11)特許出願公開番号

特開平10－92429

(43)公開日　平成10年(1998)４月10日

(51)Int.Cl.[6]	識別記号	ＦＩ		
Ｈ０１Ｍ　4/58		Ｈ０１Ｍ　4/58		
4/02		4/02	Ｃ	
4/04		4/04	Ａ	
10/40		10/40	Ｚ	

審査請求　有　請求項の数５　ＯＬ　（全 23 頁）

(21)出願番号　特願平8－243788

(22)出願日　平成８年(1996)９月13日

(71)出願人　000003078
株式会社東芝
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72)発明者　藤原　雅史
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地　株式会社東芝川崎事業所内

(72)発明者　山田　修司
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地　株式会社東芝川崎事業所内

(72)発明者　白川　康博
神奈川県横浜市磯子区新杉田町８番地　株式会社東芝横浜事業所内

(74)代理人　弁理士　鈴江　武彦　（外６名）

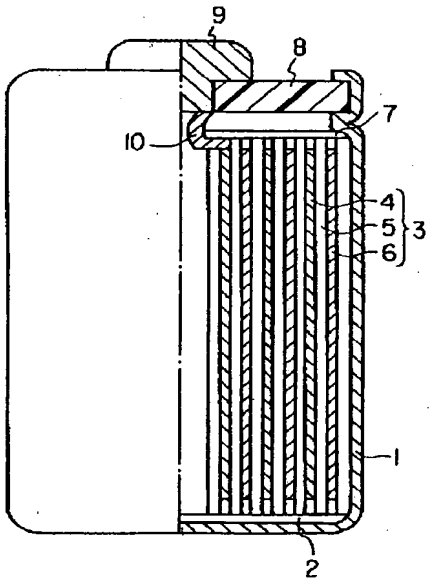
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　非水溶媒二次電池の製造方法及び非水溶媒二次電池

(57)【要約】

【課題】　充放電を繰り返した際の局所的な過充電・過放電が抑制され、充放電サイクル寿命が長く、かつ高温環境下において保管した際の容量回復率が高い非水溶媒二次電池を提供しようとするものである。

【解決手段】　$LiNiO_2$か、または$LiNiO_2$のニッケルの一部を他の元素で置換した組成を有するリチウム含有ニッケル酸化物を主成分とする粒子及び$LiMn_2O_4$か、または$LiMn_2O_4$のマンガンの一部を他の元素で置換した組成のリチウムマンガン複合酸化物を主成分とする粒子の少なくとも一方の粒子を含む正極４と、負極６と、非水電解液とを具備し、前記粒子は表面に０．１重量%～１．５重量%の範囲の酸化リチウム層を有することを特徴としている。



1

【特許請求の範囲】

【請求項１】　リチウム含有ニッケル酸化物またはリチウムマンガン複合酸化物を含む正極と、負極と、非水電解液とを具備する非水溶媒二次電池の製造方法であって、

ニッケル化合物か、またはマンガン化合物の少なくとも一方の化合物とリチウム化合物を含む混合物に１８％～２０％の濃度の酸素ガスを含む雰囲気において６７０℃～９５０℃の温度で熱処理を施す工程を具備する方法により前記正極を作製することを特徴とする非水溶媒二次電池の製造方法。

【請求項２】　前記正極に含まれるリチウム含有ニッケル酸化物またはリチウムマンガン複合酸化物の比表面積は、０．５m^2／ｇ～２m^2／ｇの範囲であることを特徴とする請求項１記載の非水溶媒二次電池の製造方法。

【請求項３】　$LiNiO_2$か、または$LiNiO_2$のニッケルの一部を他の元素で置換した組成を有するリチウム含有ニッケル酸化物を主成分とする粒子及び$LiMn_2O_4$か、または$LiMn_2O_4$のマンガンの一部を他の元素で置換した組成のリチウムマンガン複合酸化物を主成分とする粒子の少なくとも一方の粒子を含む正極と、負極と、非水電解液とを具備し、

前記粒子は表面に０．１重量%～１．５重量%の範囲の酸化リチウム層を有することを特徴とする非水溶媒二次電池。

【請求項４】　前記リチウム含有ニッケル酸化物においてニッケルと置換される元素は、Ｃｏ、Ｍｎ、Ｂ、Ａｌ及びＬｉから選ばれる１種以上の元素であることを特徴とする請求項３記載の非水溶媒二次電池。

【請求項５】　前記リチウムマンガン複合酸化物においてマンガンと置換される元素は、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｂ、Ａｌ及びＬｉから選ばれる１種以上の元素であることを特徴とする請求項３記載の非水溶媒二次電池。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水溶媒二次電池の製造方法及び非水電解液二次電池に関し、特に正極を改良した非水溶媒二次電池の製造方法及び非水電解液二次電池に係るものである。

【０００２】

【従来の技術】近年、負極活物質としてリチウム、リチウム合金またはリチウムイオンを吸蔵放出する化合物を用いたリチウム電池は、高エネルギー密度電池として注目されている。中でも、正極活物質として二酸化マンガン（MnO_2）、フッ化炭素［$(CF_x)_n$］、塩化チオニル（$SOCl_2$）等を用いた一次電池は、既に電卓、時計の電源やメモリのバックアップ電池として多用されている。

【０００３】さらに、近年、ＶＴＲ，通信機器、パーソナルコンピュータなどの各種の電子機器の小型、軽量化に伴いそれらの電源として高エネルギー密度の二次電池の要求が高まっている。このような要求に対応してリチウムを負極活物質とする非水溶媒二次電池の研究が活発に行われている。

2

【０００４】非水溶媒二次電池においては、負極にリチウム、リチウム合金またはリチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物が用いられ、電解液としてプロピレンカーボネート（ＰＣ）、エチレンカーボネート（ＥＣ）、エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）、１，２－ジメトキシエタン（ＤＭＥ）、γ－ブチルラクトン（γ－ＢＬ）、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、２－メチルテトラヒドロフラン（２－ＭｅＴＨＦ）の非水溶媒中に$LiClO_4$、$LiBF_4$、$LiAsF_6$、$LiPF_6$、$LiCF_3SO_3$、$LiAlCl_4$のリチウム塩を溶解したものが利用されている。また、正極としては、層状化合物のインターカレーション、またはドーピング現象を利用した活物質を含むものが注目されている。

【０００５】前記層状化合物のインターカレーションを利用した活物質としては、カルコゲナイド化合物が知られている。このカルコゲナイド化合物を含む正極は、比較的優れたサイクル特性を有するものの、起電力が低く、リチウム金属を負極として用いた場合でも実用的な放電電圧はせいぜい２Ｖ前後であり、非水溶媒二次電池に要求される高起電力を満足するものではなかった。

【０００６】起電力が高い非水溶媒二次電池を実現でき、かつ層状化合物のインターカレーションを利用した活物質としては、V_2O_5、V_6O_{13}、$LiCoO_2$、$LiNiO_2$が知られている。また、ドーピング現象を利用した活物質としては、$LiMn_2O_4$がある。中でも、$LiCoO_2$か、または$LiNiO_2$を活物質として含む正極は４Ｖ程度の起電力を有し、しかも理論エネルギー密度が正極活物質当たり１ｋＷｈ／ｋｇという大きな値を有する。

【０００７】しかしながら、$LiCoO_2$を活物質とすると、コバルトの資源的制約があるため、電池製造コストの削減が困難になる。一方、$LiCoO_2$の代替化合物として研究が進められている$LiNiO_2$は、$LiCoO_2$と比較して高容量化と低コスト化が期待できるものの、合成が難しく、結晶構造が均質なものを大量に合成することは困難であった。

【０００８】結晶構造が均質でない$LiNiO_2$は、リチウムイオン、ニッケルイオンのディスオーダーが多く生じる。ディスオーダーが多い結晶構造では、ニッケルイオンの価数が３価未満となるため、結晶中の電荷を中性に保つ働きによって吸蔵・放出可能なリチウムイオン量が減少する。その結果、充放電容量が低下する。

【０００９】このようなことから、出発材料を９５０℃を越える高温で熱処理することにより$LiNiO_2$粒子

の合成を行ったり、出発物質に酸化力の強い硝酸塩を用いたり、あるいは出発材料を酸素雰囲気で熱処理することによりＬｉＮｉＯ$_2$粒子を合成することが行われている。

【００１０】しかしながら、熱処理温度を９５０℃より高くすると、生成したＬｉＮｉＯ$_2$の分解反応による酸素の脱離を生じやすくなるという問題点がある。酸素の脱離が生じると、ＬｉＮｉＯ$_2$粒子表面に反応抵抗の極めて高い酸化物が多量に付着するため、ＬｉＮｉＯ$_2$のリチウムイオン吸蔵・放出反応が阻害される。

【００１１】一方、出発物質に酸化力の強い硝酸塩を用いたり、あるいは熱処理を酸素雰囲気で行うと、工業的に大量の硝酸塩や酸素ガスを取り扱うことになり、大きな危険を伴う恐れがある。また、出発材料を酸素雰囲気で熱処理する合成法によると、酸化力が高められるため、ＬｉＮｉＯ$_2$粒子表面に炭酸リチウム、酸化リチウムなどのリチウム酸化物が多量に付着、あるいは粒子間に多量のリチウム酸化物が介在し、反応面積の減少により粒子表面で局所的過充電・過放電反応が起こりやすくなり、電解液の分解反応が生じてガスが発生し、電池内圧の上昇を招く。さらに、正極の導電性が低下するため、二次電池の大電流放電特性が低下するという問題点がある。

【００１２】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高容量及び高起電力を実現することができ、電池内圧の上昇が抑制され、長寿命で、かつ大電流放電特性に優れ、さらに製造コストが低い非水溶媒二次電池の製造方法を提供しようとするものである。

【００１３】本発明の目的は、充放電を繰り返した際の局所的な過充電・過放電が抑制され、充放電サイクル寿命が長く、かつ高温環境下において保管した際の容量回復率が高い非水溶媒二次電池を提供しようとするものである。

【００１４】

【課題を解決するための手段】本発明に係る非水溶媒二次電池用電極の製造方法は、リチウム含有ニッケル酸化物またはリチウムマンガン複合酸化物を含む正極と、負極と、非水電解液とを具備する非水溶媒二次電池の製造方法であって、ニッケル化合物か、またはマンガン化合物の少なくとも一方の化合物とリチウム化合物を含む混合物に１８％～２０％の濃度の酸素ガスを含む雰囲気において６７０℃～９５０℃の温度で熱処理を施す工程を具備する方法により前記正極を作製することを特徴とするものである。

【００１５】また、本発明に係る非水溶媒二次電池は、ＬｉＮｉＯ$_2$か、またはＬｉＮｉＯ$_2$のニッケルの一部を他の元素で置換した組成を有するリチウム含有ニッケル酸化物を主成分とする粒子及びＬｉＭｎ$_2$Ｏ$_4$か、またはＬｉＭｎ$_2$Ｏ$_4$のマンガンの一部を他の元素で置換した組成のリチウムマンガン複合酸化物を主成分とする粒子の少なくとも一方の粒子を含む正極と、負極と、非水電解液とを具備し、前記粒子は表面に０．１重量％～１．５重量％の範囲の酸化リチウム層を有することを特徴とすることを特徴とするものである。

【００１６】

【発明の実施の形態】以下、本願発明に係る非水溶媒二次電池の製造方法について説明する。本発明によると、以下の（１）～（８）の方法により正極を作製する。

（１）ＬｉＮｉＯ$_2$か、またはＬｉＮｉＯ$_2$のニッケルの一部をリチウムで置換した組成を有するリチウム含有ニッケル酸化物を含む正極（スラリー調製式）

ニッケル化合物及びリチウム化合物からなる混合物を１８％～２０％の範囲の濃度の酸素ガスを含む雰囲気、例えば、酸素ガス濃度が前記範囲になるように毎時６０～５０００ｌの空気気流を導入した雰囲気において６７０℃～９５０℃の範囲の温度に保持する熱処理を施すことにより前記リチウム含有ニッケル酸化物粒子（活物質）を合成する。得られたリチウム含有ニッケル酸化物粒子、導電剤及び結着剤を有機溶媒に分散させ、スラリーを調製する。前記スラリーを集電体に塗布し、乾燥し、必要に応じて圧延することにより前記正極を作製する。

【００１７】前記ニッケル化合物としては、例えば、水酸化ニッケル［Ｎｉ（ＯＨ）$_2$］、炭酸ニッケル（ＮｉＣＯ$_3$）、硝酸ニッケル［Ｎｉ（ＮＯ$_3$）$_2$］等を挙げることができる。

【００１８】前記リチウム化合物としては、例えば、水酸化リチウム（ＬｉＯＨ）、酸化リチウム（Ｌｉ$_2$Ｏ）、炭酸リチウム（Ｌｉ$_2$ＣＯ$_3$）、硝酸リチウム（ＬｉＮＯ$_3$）、ハロゲン化リチウム等を挙げることができる。

【００１９】前記混合物において、リチウムとニッケルの比（Ｌｉ／Ｎｉ）は１～１．５の範囲にすると良い。前記リチウム含有ニッケル酸化物としては、組成式Ｌｉ$_{1+y}$Ｎｉ$_{1-y}$Ｏ$_2$（但し、前記ｙは０≦ｙ≦０．１を示す）で表される組成のものが好ましい。前記ｙが０．１を越えると、結晶構造が不安定となり、充放電サイクル寿命が低下する恐れがある。

【００２０】前記酸素ガスの濃度を前記範囲に限定するのは次のような理由によるものである。前記酸素ガス濃度を１８％未満にすると、生成した粒子中に水酸化ニッケルのような未反応生成物が多量に残留し、粒子におけるリチウムイオンの吸蔵・放出反応が阻害される。一方、前記酸素ガス濃度が２０％を越えると、リチウムイオン、ニッケルイオンのディスオーダーの少ない結晶構造となるものの、粒子表面に炭酸リチウム、酸化ニッケル、酸化リチウムなどが多量に付着し、粒子におけるリチウムイオンの吸蔵・放出反応が阻害される。また、これらの副生成物が粒子表面に多量に残留すると、結着剤の種類によっては粒子間及び粒子と集電体間の密着性が

低下する恐れがある。より好ましい酸素ガス濃度は、１８．５%～１９．８%の範囲である。なお、前記濃度の酸素ガスを含む雰囲気は、例えばアルゴンガスなどの不活性ガス雰囲気中に酸素ガスを前記濃度範囲になるように導入したものでも良い。

【００２１】前記熱処理温度を前記範囲に限定するのは次のような理由によるものである。前記熱処理温度を６７０℃未満にすると、反応が不十分となり、粒子中に水酸化ニッケル、水酸化リチウムのような未反応生成物が残留し、リチウムイオンの吸蔵・放出反応が阻害される。また、リチウムイオン、ニッケルイオンのディスオーダーが起き易く、均一な結晶構造のリチウム含有ニッケル酸化物を合成することが困難になる。一方、前記熱処理温度が９５０℃を越えると、生成したリチウム含有ニッケル酸化物の分解反応により酸素の脱離が生じ、リチウム含有ニッケル酸化物粒子表面に反応抵抗の極めて高い酸化物（酸化ニッケルなど）が多量に付着するため、リチウム含有ニッケル酸化物のリチウムイオン吸蔵・放出反応が阻害される。より好ましい熱処理温度は、６７０℃～７４０℃の範囲である。さらに好ましい熱処理温度は、７００℃～７２０℃の範囲である。なお、熱処理工程においては、６７０℃～９５０℃の範囲内で段階的に昇温する二段回以上の熱処理操作を行っても良い。

【００２２】前記熱処理は、外気導入機構を備えた電気炉、あるいは開放型のプッシャー炉などの連続炉を使用して行うことができる。前記熱処理は、１時間～２０時間行うと良い。

【００２３】このような熱処理工程は、前記ニッケル化合物と前記リチウム化合物を水、酸性水溶液、アルカリ性水溶液（例えばアンモニア水溶液、水酸化リチウム水溶液）、有機溶媒（例えば、メタノール、エタノール、アセトン）に溶解、もしくは分散させることにより混合し、乾燥した後、ペレット状、あるいは棒状に成型し、得られたペレット状、あるいは棒状混合物に前述した条件で熱処理を施すことによって行っても良い。

【００２４】前記リチウム含有ニッケル酸化物粒子は、炭酸リチウム、水酸化リチウム、酸化リチウムを少量含むことを許容する。前記リチウム含有ニッケル酸化物粒子の平均粒径は、正極における前記粒子と前記集電体との密着性及び電気化学特性を良好にするために２～２０μmの範囲にすることが好ましい。

【００２５】前記リチウム含有ニッケル酸化物粒子の比表面積は、０．５～２m^2／gの範囲にすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。前記比表面積を０．５m^2／g未満にすると、正極活物質の充填密度が低下し、十分な放電容量が達成できなくなる恐れがある。また、正極の反応面積の減少により充放電効率が低下する恐れがある。一方、前記比表面積が２m^2／gを越えると、活物質間及び活物質と集電体間の密着性が低下する恐れがある。

【００２６】前記結着剤としては、例えば、フッ化ビニリデン系フッ素樹脂｛例えば、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）、フッ化ビニリデン－６フッ化プロピレンの共重合体、フッ化ビニリデン－テトラフルオロエチレン－６フッ化プロピレンの三元共重合体、フッ化ビニリデン－ペンタフルオロプロピレンの共重合体、フッ化ビニリデン－クロロトリフルオロエチレンの共重合体、テトラフルオロエチレン－フッ化ビニリデンの共重合体、テトラフルオロエチレン－パーフルオロアルキルビニルエーテル（ＰＦＡ）－フッ化ビニリデンの三元共重合体、テトラフルオロエチレン－ヘキサフルオロプロピレン（ＦＥＰ）－フッ化ビニリデンの三元共重合体、テトラフルオロエチレン－エチレン－フッ化ビニリデン三元共重合体、クロロトリフルオロエチレン－フッ化ビニリデンの共重合体、クロロトリフルオロエチレン－エチレン－フッ化ビニリデンの三元共重合体、フッ化ビニル－フッ化ビニリデンの共重合体等｝、エチレン－プロピレン－ジエン共重合体（ＥＰＤＭ）、スチレン－ブタジエンゴム（ＳＢＲ）などを挙げることができる。前記結着剤は、これらを単独で使用しても良いが、２種類以上を併用しても良い。

【００２７】前記導電剤としては、例えば、アセチレンブラック、黒鉛、カーボンブラック等を挙げることができる。前記有機溶媒としては、例えば、Ｎ－２－メチルピロリドン（ＮＭＰ）、トルエン、キシレン、酢酸エチル、ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、ジメチルアセトアミド、ジメチルイミダゾリジン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル等が使用される。前記有機溶媒は、これら単独で使用しても良いが、２種類以上（例えばＮＭＰと酢酸エチル）を併用しても良い。

【００２８】前記活物質、前記導電剤及び前記結着剤の配合割合は、前記活物質８０重量%～９５重量%、前記導電剤３重量%～２０重量%、前記結着剤２重量%～１０重量%にすることが好ましい。特に、前記正極活物質は、正極を作製した状態で片面のみの塗布量として１００～４００g／m^2の範囲にすることが好ましい。

【００２９】前記集電体としては、例えばアルミニウム箔、ステンレス箔、チタン箔等を挙げることができる。引っ張り強度、電気化学的な安定性及び捲回時の柔軟性等を考慮すると、アルミニウム箔が最も好ましい。前記集電体の厚さは、１０μm～３０μmの範囲にすることが好ましい。

【００３０】前記スラリーは、前記活物質、前記導電剤、前記有機溶媒及び前記結着剤を前記結着剤の凝固点温度以上で、かつ室温以下の温度に保持しながら調製することが好ましい。前記調製温度が室温より高くなると、前記結着剤の種類によっては前記スラリーに硬化反応が生じる恐れがある。一方、前記調製温度が前記結着剤の凝固点温度より低いと、前記結着剤が凝固してスラ

リーを調製することが困難になる恐れがある。

【００３１】前記スラリーを調製する際の調製雰囲気の湿度は、６０％以下にすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。前記湿度が６０％を越えると、前記結着剤の種類によっては前記スラリーに硬化反応が生じ、活物質と集電体との密着性が低下すると共に正極の柔軟性が低下する恐れがある。より好ましい湿度は、３０％以下の範囲である。

【００３２】（２）$LiNiO_2$か、または$LiNiO_2$のニッケルの一部をリチウムで置換した組成を有するリチウム含有ニッケル酸化物を含む正極（シート式）

ニッケル化合物及びリチウム化合物からなる混合物を１８％～２０％の範囲の濃度の酸素ガスを含む雰囲気、例えば、酸素ガス濃度が前記範囲になるように毎時６０～５０００１の空気気流を導入した雰囲気において６７０℃～９５０℃の範囲の温度に保持する熱処理を施すことによりリチウム含有ニッケル酸化物粒子（活物質）を合成する。得られたリチウム含有ニッケル酸化物粒子を導電剤および結着剤と共に成形したペレット、または前記リチウム含有ニッケル酸化物粒子を導電剤および結着剤と共に混練、シート化したシートを集電体に貼着することにより正極を作製する。

【００３３】前記粒子の合成、前記粒子の性状（組成、比表面積、平均粒径等）、前記導電剤、前記結着剤及び前記集電体の種類及び正極における活物質、導電剤及び結着剤の配合割合は、前述した正極（１）で説明したのと同様である。

【００３４】（３）$LiNiO_2$のニッケルの一部をコバルト、マンガン、ホウ素及びアルミニウムから選ばれる１種以上の元素で置換した組成のリチウム含有ニッケル酸化物を含む正極（スラリー調製式）

コバルト化合物、マンガン化合物、ホウ素化合物及びアルミニウム化合物から選ばれる１種類以上の化合物とニッケル化合物とリチウム化合物からなる混合物を１８％～２０％の範囲の濃度の酸素ガスを含む雰囲気、例えば、酸素ガス濃度が前記範囲になるように毎時６０～５０００１の空気気流を導入した雰囲気において６７０℃～９５０℃の範囲の温度に保持する熱処理を施すことにより複合酸化物粒子（活物質）を合成する。得られた複合酸化物粒子、導電剤及び結着剤を有機溶媒に分散させ、スラリーを調製する。前記スラリーを集電体に塗布し、乾燥し、必要に応じて圧延することにより前記正極を作製する。

【００３５】前記ニッケル化合物及び前記リチウム化合物としては、前述した正極（１）で説明したものと同様なものを挙げることができる。また、前記コバルト化合物としては、例えば、水酸化コバルト［$Co(OH)_2$］、炭酸コバルト（$CoCO_3$）、硝酸コバルト［$Co(NO_3)_2$］等を挙げることができる。

【００３６】前記マンガン化合物としては、例えば、電解マンガン、酸化マンガン（MnO_2）、炭酸マンガン（$MnCO_3$）、硝酸マンガン［$Mn(NO_3)_2$］等を挙げることができる。

【００３７】前記ホウ素化合物としては、例えば、ホウ酸（H_3BO_3）、ホウ酸リチウム（$Li_2B_4O_7$）、酸化ホウ素（B_2O_3）、テトラヒドリドホウ酸リチウム（$LiBH_4$）等を挙げることができる。

【００３８】前記アルミニウム化合物としては、例えば、酸化アルミニウム（Al_2O_3）、水酸化アルミニウム［$Al(OH)_3$］、硝酸アルミニウム［$Al(NO_3)_3$］等を挙げることができる。

【００３９】前記リチウム含有ニッケル酸化物としては、組成式が$LiNi_{1-x}M_xO_2$（但し、前記Mは、Ｃｏ、Ｍｎ、Ｂ及びＡｌから選ばれる１種以上の元素からなり、前記ｘは$0<x\leq0.5$を示す）で表されるものが好ましい。前記ｘが０．５を越えると、ニッケルイオンのリチウムイオンサイトへの混入が起き易くなり、充放電時のリチウムイオンの拡散が妨げられる恐れがあるため、大電流放電特性の低下を招く恐れがある。

【００４０】前記酸素ガスの濃度は、前述した正極（１）で説明したのと同様な理由により１８～２０重量％の範囲にする。より好ましい酸素ガス濃度は、１８．５％～１９．８％の範囲である。

【００４１】前記熱処理温度は、前述した正極（１）で説明したのと同様な理由により６７０℃～９５０℃の範囲にする。より好ましい熱処理温度は、６７０℃～７４０℃の範囲である。さらに好ましい熱処理温度は、７００℃～７２０℃の範囲である。

【００４２】前記熱処理は、前述した正極（１）で説明したのと同様な炉を使用して行うことができる。前記熱処理は、１時間～２０時間行うと良い。

【００４３】このような熱処理工程は、前記コバルト化合物、前記マンガン化合物、前記ホウ素化合物及び前記アルミニウム化合物から選ばれる１種類以上の化合物と前記ニッケル化合物と前記リチウム化合物を水、酸性水溶液、アルカリ性水溶液（例えばアンモニア水溶液、水酸化リチウム水溶液）、有機溶媒（例えば、メタノール、エタノール、アセトン）に溶解、もしくは分散させることにより混合し、乾燥した後、ペレット状、あるいは棒状に成型し、得られたペレット状、あるいは棒状混合物に前述した条件で熱処理を施すことによって行っても良い。

【００４４】前記リチウム含有ニッケル酸化物粒子は、炭酸リチウム、水酸化リチウム、酸化リチウムを少量含むことを許容する。前記リチウム含有ニッケル酸化物粒子の平均粒径は、前述した正極（１）において説明したのと同様な理由により２～２０μｍの範囲にすることが好ましい。

【００４５】前記リチウム含有ニッケル酸化物粒子の比表面積は、前述した正極（１）において説明したのと同

様な理由により０．５～２ｍ²／ｇの範囲にすることが好ましい。

【００４６】前記結着剤、前記導電剤、前記集電体及び前記有機溶媒としては、前述した正極（１）で説明したのと同様なものを使用することができる。前記活物質、前記導電剤及び前記結着剤の配合割合は、前記活物質８０重量%～９５重量%、前記導電剤３重量%～２０重量%、前記結着剤２重量%～１０重量%にすることが好ましい。特に、前記正極活物質は、正極を作製した状態で片面のみの塗布量として１００～４００ｇ／ｍ²の範囲にすることが好ましい。

【００４７】前記スラリーを調製する際の調製温度は、前述した正極（１）において説明したのと同様な理由により前記結着剤の凝固点温度以上で、かつ室温以下にすることが好ましい。

【００４８】前記スラリーを調製する際の調製雰囲気の湿度は、前述した正極（１）において説明したのと同様な理由により６０%以下にすることが好ましい。より好ましい湿度は、３０%以下の範囲である。

【００４９】（４）$LiNiO_2$のニッケルの一部をコバルト、マンガン、ホウ素及びアルミニウムから選ばれる１種以上の元素で置換した組成のリチウム含有ニッケル酸化物を含む正極（シート式）

コバルト化合物、マンガン化合物、ホウ素化合物及びアルミニウム化合物から選ばれる１種類以上の化合物とニッケル化合物とリチウム化合物からなる混合物を１８%～２０%の範囲の濃度の酸素ガスを含む雰囲気、例えば、酸素ガス濃度が前記範囲になるように毎時６０～５０００ｌの空気気流を導入した雰囲気において６７０℃～９５０℃の範囲の温度に保持する熱処理を施すことにより複合酸化物粒子（活物質）を合成する。得られた複合酸化物粒子を導電剤および結着剤と共に成形したペレット、または前記複合酸化物粒子を導電剤および結着剤と共に混練、シート化したシートを集電体に貼着することにより正極を作製する。

【００５０】前記粒子の合成、前記粒子の性状（組成、比表面積、平均粒径等）、前記導電剤、前記結着剤及び前記集電体の種類及び正極における活物質、導電剤及び結着剤の配合割合は、前述した正極（３）で説明したのと同様である。

【００５１】（５）組成式が$LiMn_2O_4$で表されるリチウムマンガン複合酸化物を含む正極（スラリー調製式）

マンガン化合物及びリチウム化合物からなる混合物を１８%～２０%の範囲の濃度の酸素ガスを含む雰囲気、例えば、酸素ガス濃度が前記範囲になるように毎時６０～５０００ｌの空気気流を導入した雰囲気において６７０℃～９５０℃の範囲の温度に保持する熱処理を施すことによりリチウムマンガン複合酸化物粒子（活物質）を合成する。得られたリチウムマンガン複合酸化物粒子、導電剤及び結着剤を有機溶媒に分散させ、スラリーを調製する。前記スラリーを集電体に塗布し、乾燥し、必要に応じて圧延することにより前記正極を作製する。

【００５２】前記マンガン化合物及び前記リチウム化合物としては、前述したのと同様なものを挙げることができる。前記混合物において、リチウムとマンガンの比（Ｌｉ／Ｍｎ）は０．５～０．８の範囲にすると良い。

【００５３】前記酸素ガスの濃度を前記範囲に限定するのは次のような理由によるものである。前記酸素ガス濃度を１８%未満にすると、生成した粒子中に未反応生成物が多量に残留し、粒子におけるリチウムイオンの吸蔵・放出反応が阻害される。一方、前記酸素ガス濃度が２０%を越えると、リチウムイオン、マンガンイオンのディスオーダーの少ない結晶構造となるものの、粒子表面に炭酸リチウム、二酸化マンガン、酸化リチウムが多量に付着し、粒子におけるリチウムイオンの吸蔵・放出反応が阻害される。また、これらの副生成物が粒子表面に多量に残留すると、結着剤の種類によっては粒子間及び粒子と集電体間の密着性が低下する恐れがある。より好ましい酸素ガス濃度は、１８．５%～１９．８%の範囲である。なお、前記濃度の酸素ガスを含む雰囲気は、例えばアルゴンガスなどの不活性ガス雰囲気中に酸素ガスを前記濃度範囲になるように導入したものでも良い。

【００５４】前記熱処理温度を前記範囲に限定するのは次のような理由によるものである。前記熱処理温度を６７０℃未満にすると、反応が不十分となり、粒子中に未反応生成物が残留し、リチウムイオンの吸蔵・放出反応が阻害される。また、リチウムイオン、マンガンイオンのディスオーダーが起き易く、均一な結晶構造のリチウムマンガン複合酸化物を合成することが困難になる。一方、前記熱処理温度が９５０℃を越えると、生成したリチウムマンガン複合酸化物の分解反応により酸素の脱離が生じ、粒子表面に反応抵抗の極めて高い酸化物が多量に付着するため、リチウムマンガン複合酸化物のリチウムイオン吸蔵・放出反応が阻害される。より好ましい熱処理温度は、７２０℃～７８０℃の範囲である。なお、熱処理工程においては、６７０℃～９５０℃の範囲内で段階的に昇温する二段回以上の熱処理操作を行っても良い。

【００５５】前記熱処理は、前述した正極（１）で説明したものと同様な炉を使用して行うことができる。前記熱処理は、１時間～２０時間行うと良い。

【００５６】このような熱処理工程は、前記マンガン化合物と前記リチウム化合物を水、酸性水溶液、アルカリ性水溶液（例えばアンモニア水溶液、水酸化リチウム水溶液）、有機溶媒（例えば、メタノール、エタノール、アセトン）に溶解、もしくは分散させることにより混合し、乾燥した後、ペレット状、あるいは棒状に成型し、得られたペレット状、あるいは棒状混合物に前述した条件で熱処理を施すことによって行っても良い。

【００５７】前記リチウムマンガン複合酸化物粒子は、炭酸リチウム、水酸化リチウム、酸化リチウムを少量含むことを許容する。前記リチウムマンガン複合酸化物粒子の平均粒径は、前述した正極（１）で説明したのと同様な理由により２～２０μｍの範囲にすることが好ましい。

【００５８】前記リチウムマンガン複合酸化物粒子の比表面積は、前述した正極（１）で説明したのと同様な理由により０．５～２ｍ²／ｇの範囲にすることが好ましい。前記結着剤、前記導電剤、前記有機溶媒及び前記集電体としては、前述した正極（１）で説明したものと同様なものが用いられる。

【００５９】前記活物質、前記導電剤及び前記結着剤の配合割合は、前記活物質８０重量%～９５重量%、前記導電剤３重量%～２０重量%、前記結着剤２重量%～１０重量%にすることが好ましい。特に、前記正極活物質は、正極を作製した状態で片面のみの塗布量として１００～４００ｇ／ｍ²の範囲にすることが好ましい。

【００６０】前記スラリーを調製する際の調製温度は、前述した正極（１）で説明したのと同様な理由により前記結着剤の凝固点温度以上で、かつ室温以下にすることが好ましい。

【００６１】前記スラリーを調製する際の調製雰囲気の湿度は、前述した正極（１）で説明したのと同様な理由により６０%以下にすることが好ましい。より好ましい湿度は、３０%以下の範囲である。

【００６２】（６）組成式が$LiMn_2O_4$で表されるリチウムマンガン複合酸化物を含む正極（シート式）

マンガン化合物及びリチウム化合物からなる混合物を１８%～２０%の範囲の濃度の酸素ガスを含む雰囲気、例えば、酸素ガス濃度が前記範囲になるように毎時６０～５０００１の空気気流を導入した雰囲気において６７０℃～９５０℃の範囲の温度に保持する熱処理を施すことによりリチウムマンガン複合酸化物粒子（活物質）を合成する。得られたリチウムマンガン複合酸化物粒子を導電剤および結着剤と共に成形したペレット、または前記リチウム含有ニッケル酸化物粒子を導電剤および結着剤と共に混練、シート化したシートを集電体に貼着することにより正極を作製する。

【００６３】前記粒子の合成、前記粒子の性状（組成、比表面積、平均粒径等）、前記導電剤、前記結着剤及び前記集電体の種類及び正極における活物質、導電剤及び結着剤の配合割合は、前述した正極（５）で説明したのと同様である。

【００６４】（７）$LiMn_2O_4$のマンガンの一部をコバルト、ニッケル、ホウ素及びアルミニウムから選ばれる１種以上の元素で置換した組成のリチウムマンガン複合酸化物を含む正極（スラリー調製式）

コバルト化合物、ニッケル化合物、ホウ素化合物及びアルミニウム化合物から選ばれる１種類以上の化合物とマンガン化合物とリチウム化合物からなる混合物を１８%～２０%の範囲の濃度の酸素ガスを含む雰囲気、例えば、酸素ガス濃度が前記範囲になるように毎時６０～５０００１の空気気流を導入した雰囲気において６７０℃～９５０℃の範囲の温度に保持する熱処理を施すことにより複合酸化物粒子（活物質）を合成する。得られた複合酸化物粒子、導電剤及び結着剤を有機溶媒に分散させ、スラリーを調製する。前記スラリーを集電体に塗布し、乾燥し、必要に応じて圧延することにより前記正極を作製する。

【００６５】前記リチウム化合物、コバルト化合物、ニッケル化合物、ホウ素化合物、アルミニウム化合物及びマンガン化合物としては、前述したのと同様なものを挙げることができる。

【００６６】前記複合酸化物としては、組成式が$LiMn_{2-z}M_zO_4$（但し、前記Mは、Ｃｏ、Ｍｎ、Ｂ及びＡｌから選ばれる１種以上の元素からなり、前記ｚは０＜ｘ≦０．５を示す）で表されるものが好ましい。前記ｚが０．５を越えると、マンガンイオンのリチウムイオンサイトへの混入が起き易くなり、充放電時のリチウムイオンの拡散が妨げられる恐れがある。その結果、大電流放電特性の低下を招く恐れがある。

【００６７】前記酸素ガスの濃度は、前述した正極（５）で説明したのと同様な理由により１８～２０重量%の範囲にする。より好ましい酸素ガス濃度は、１８．５%～１９．８%の範囲である。

【００６８】前記熱処理温度は、前述した正極（５）で説明したのと同様な理由により６７０～９５０℃の範囲にする。より好ましい熱処理温度は、７２０℃～７８０℃の範囲である。

【００６９】前記熱処理は、前述した正極（１）で説明したものと同様な炉により行うことができる。前記熱処理は、１時間～２０時間行うと良い。

【００７０】このような熱処理工程は、前記コバルト化合物、前記ニッケル化合物、前記ホウ素化合物及び前記アルミニウム化合物から選ばれる１種類以上の化合物と前記マンガン化合物と前記リチウム化合物を水、酸性水溶液、アルカリ性水溶液（例えばアンモニア水溶液、水酸化リチウム水溶液）、有機溶媒（例えば、メタノール、エタノール、アセトン）に溶解、もしくは分散させることにより混合し、乾燥した後、ペレット状、あるいは棒状に成型し、得られたペレット状、あるいは棒状混合物に前述した条件で熱処理を施すことによって行っても良い。

【００７１】前記リチウムマンガン複合酸化物粒子は、炭酸リチウム、水酸化リチウム、酸化リチウムを少量含むことを許容する。前記リチウムマンガン複合酸化物粒子の平均粒径は、前述した正極（１）において説明したのと同様な理由により２～２０μｍの範囲にすることが好ましい。

【００７２】前記リチウムマンガン複合酸化物粒子の比表面積は、前述した正極（１）において説明したのと同様な理由により０．５～２ｍ²／ｇの範囲にすることが好ましい。

【００７３】前記結着剤、前記導電剤、前記集電体及び前記有機溶媒としては、前述した正極（１）で説明したのと同様なものを使用することができる。前記活物質、前記導電剤及び前記結着剤の配合割合は、前記活物質８０重量%～９５重量%、前記導電剤３重量%～２０重量%、前記結着剤２重量%～１０重量%にすることが好ましい。特に、前記正極活物質は、正極を作製した状態で片面のみの塗布量として１００～４００ｇ／ｍ² の範囲にすることが好ましい。

【００７４】前記スラリーを調製する際の調製温度は、前述した正極（１）において説明したのと同様な理由により前記結着剤の凝固点温度以上で、かつ室温以下にすることが好ましい。

【００７５】前記スラリーを調製する際の調製雰囲気の湿度は、前述した正極（１）において説明したのと同様な理由により６０%以下にすることが好ましい。より好ましい湿度は、３０%以下の範囲である。

【００７６】（８）$LiMn_2O_4$のマンガンの一部をコバルト、ニッケル、ホウ素及びアルミニウムから選ばれる１種以上の元素で置換した組成のリチウムマンガン複合酸化物を含む正極（シート式）

コバルト化合物、ニッケル化合物、ホウ素化合物及びアルミニウム化合物から選ばれる１種類以上の化合物とマンガン化合物とリチウム化合物からなる混合物を１８%～２０%の範囲の濃度の酸素ガスを含む雰囲気、例えば、酸素ガス濃度が前記範囲になるように毎時６０～５０００ｌの空気気流を導入した雰囲気において６７０℃～９５０℃の範囲の温度に保持する熱処理を施すことによりリチウムマンガン複合酸化物粒子（活物質）を合成する。得られたリチウムマンガン複合酸化物粒子を導電剤および結着剤と共に成形したペレット、または前記リチウム含有ニッケル酸化物粒子を導電剤および結着剤と共に混練、シート化したシートを集電体に貼着することにより正極を作製する。

【００７７】前記粒子の合成、前記粒子の性状（組成、比表面積、平均粒径等）、前記導電剤、前記結着剤及び前記集電体の種類及び正極における活物質、導電剤及び結着剤の配合割合は、前述した正極（７）で説明したのと同様である。

【００７８】以下、本発明に係わる方法で製造される非水電解液二次電池（例えば円筒形非水溶媒二次電池）を図１を参照して詳細に説明する。例えばステンレスからなる有底円筒状の容器１は、底部に絶縁体２が配置されている。電極群３は、前記容器１内に収納されている。前記電極群３は、前記（１）～（４）の方法により作製された正極４、セパレータ５及び負極６をこの順序で積層した帯状物を前記セパレータ５が再外周に位置するように渦巻き状に巻回した構造になっている。前記セパレータ５は、例えば合成樹脂製不織布、ポリエチレン多孔質フィルム、ポリプロピレン多孔質フィルムから形成される。

【００７９】前記容器１内には、非水電解液が収容されている。中央部が開口された絶縁紙７は、前記容器１内の前記電極群３の上方に載置されている。絶縁封口板８は、前記容器１の上部開口部に配置され、かつ前記上部開口部付近を内側にかしめ加工することにより前記封口板８は前記容器１に液密に固定されている。正極端子９は、前記絶縁封口板８の中央には嵌合されている。正極リード１０の一端は、前記正極４に、他端は前記正極端子９にそれぞれ接続されている。前記負極６は、図示しない負極リードを介して負極端子である前記容器１に接続されている。

【００８０】次に、前記負極６および非水電解液を具体的に説明する。

１）負極６

この負極は、リチウムイオンを吸蔵・放出する化合物に結着剤を含む負極層を集電体に被覆した構造を有する。

【００８１】前記リチウムイオンを吸蔵・放出する化合物としては、例えば、リチウムイオンをドープしたポリアセタール、ポリアセチレン、またはポリピロール等の導電性高分子、リチウムイオンをドープした有機物焼成体からなる炭素材等を挙げることができる。

【００８２】前記炭素材は、その原料及び焼成法により特性が相当異なる。前記炭素材としては、例えば、黒鉛系炭素、黒鉛結晶部と非晶部が混在したような炭素、結晶の積層に規則性のない乱層構造を有する炭素材等を挙げることができる。

【００８３】前記結着剤としては、前述した正極（１）で説明したのと同様なものを挙げることができる。前記リチウムイオンを吸蔵・放出する化合物、結着剤の配合割合は、前記化合物８０～９８重量%、前記結着剤２～２０重量%の範囲であることが好ましい。特に、前記化合物は負極６を作製した状態で、片面のみの塗布量として５０～２００ｇ／ｍ² の範囲にすることが好ましい。

【００８４】前記集電体としては、例えば、銅箔、ニッケル箔等を挙げることができる。電気化学的な安定性及び捲回時の柔軟性等を考慮すると、銅箔を用いるのが好ましい。前記集電体の厚さは、８～２０μｍの範囲にすることが好ましい。

【００８５】前記負極６は、例えば、次のような方法により作製される。

（ａ）リチウムを吸蔵・放出する化合物に結着剤を適当な溶媒に懸濁し、スラリーを調製する。前記スラリーを集電体に片側、もしくは両面に塗布し、乾燥し、裁断することにより負極層を前記集電体に被覆することにより負極を作製する。　前記溶媒としては、例えば、Ｎ－２

15

ーメチルピロリドン（ＮＭＰ）、トルエン、キシレン、酢酸エチル、ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、ジメチルアセトアミド、ジメチルイミダゾリジン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル等が使用される。

【００８６】（ｂ）リチウムを吸蔵・放出する化合物および結着剤と共に成形したペレット、またはリチウムを吸蔵・放出する化合物および結着剤と共に混練、シート化したシートを集電体に貼着することにより負極を作製する。

【００８７】２）非水電解液

この非水電解液は、非水溶媒に電解質を溶解した組成を有する。前記非水溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、テトラヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロフラン、γ－ブチロラクトン、１，２－ジメトキシエタン、アセトニトリル、酢酸エチル、酢酸メチル、ジエトキシエタン、１，３－ジオキソラン、１，３－ジメトキシプロパンから選ばれる１種または２種以上の混合物を挙げることができる。

【００８８】前記電解質としては、例えばホウフッ化リチウム（$LiBF_4$）、六フッ化リン酸リチウム（$LiPF_6$）、過塩素酸リチウム（$LiClO_4$）、六フッ化砒素リチウム（$LiAsF_6$）、トリフルオロメタスルホン酸リチウム（$LiCF_3SO_3$）、四塩化アルミニウムリチウム（$LiAlCl_4$）、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウムから選ばれる１種または２種以上のリチウム塩を挙げることができる。前記電解質の前記非水溶媒に対する溶解量は、０．５～１．５モル／１にすることが好ましい。

【００８９】なお、前述した図１では正極と負極の間にセパレータを介在して渦巻状に捲回し、有底円筒状の容器内に収納した円筒形非水電解液二次電池に適用した例を説明したが、例えば、正極と負極との間にセパレータを介在し、これを複数枚積層した積層物を有底矩形筒状の容器内に収納した角形非水電解液二次電池にも同様に適用することができる。

【００９０】以下、本発明に係る非水溶媒二次電池について説明する。本発明に係る非水溶媒二次電池は、$LiNiO_2$か、または$LiNiO_2$のニッケルの一部を他の元素で置換した組成のリチウム含有ニッケル酸化物を主成分とする粒子及び$LiMn_2O_4$か、または$LiMn_2O_4$のマンガンの一部を他の元素で置換した組成のリチウムマンガン複合酸化物を主成分とする粒子の少なくとも一方の粒子を含む正極と、負極と、非水電解液とを具備し、前記粒子は表面に前記粒子に対して０．１重量%～１．５重量%の範囲の酸化リチウム層が形成されていることを特徴とするものである。

【００９１】この非水溶媒二次電池は、例えば前述した図１に示すような、前記正極及び前記負極の間にセパレータを介在し、これを渦巻状に捲回することにより形成された電極群を前記非水電解液と共に容器内に収納した構造にすることができる。また、前記二次電池は、正極と負極との間にセパレータを介在し、これを複数枚積層した積層物を有底矩形筒状の容器内に収納した構造にしても良い。

16

【００９２】前記負極、前記セパレータ及び前記非水電解液としては、前述したのと同様なものを挙げることができる。

（正極）この正極は、前記リチウム含有ニッケル酸化物を主成分とし、表面に０．１重量%～１．５重量%の範囲の酸化リチウム層を有する粒子（活物質）か、または前記リチウムマンガン複合酸化物を主成分とし表面に０．１重量%～１．５重量%の範囲の酸化リチウム層を有する粒子（活物質）の少なくとも一方の粒子、導電剤及び結着剤を含む正極層を集電体に被覆した構造を有する。

【００９３】前記$LiNiO_2$におけるNiの置換元素がLiの場合、組成式$Li_{1-y}Ni_{1-y}O_2$（但し、前記ｙは$0<y\leq 0.1$を示す）で表される組成のものが好ましい。前記ｙが０．１を越えると、結晶構造が不安定となり、充放電サイクル寿命が低下する恐れがある。

【００９４】前記$LiNiO_2$におけるNiの置換元素がCo、Mn、Ｂ及びAlから選ばれる１種以上の元素である場合、組成式が$LiNi_{1-x}M_xO_2$（但し、前記Ｍは、Co、Mn、Ｂ及びAlから選ばれる１種以上の元素からなり、前記ｘは$0<x\leq 0.5$を示す）で表されるものが好ましい。前記ｘが０．５を越えると、ニッケルイオンのリチウムイオンサイトへの混入が起き易くなり、充放電時のリチウムイオンの拡散が妨げられる恐れがあるため、大電流放電特性の低下を招く恐れがある。

【００９５】前記$LiMn_2O_4$におけるMnの置換元素をCo、Ni、Ｂ及びAlから選ばれる１種以上の元素にする場合、組成式が$LiMn_{2-z}M_zO_4$（但し、前記Ｍは、Co、Mn、Ｂ及びAlから選ばれる１種以上の元素からなり、前記ｚは$0<x\leq 0.5$を示す）で表されるものが好ましい。前記ｚが０．５を越えると、マンガンイオンのリチウムイオンサイトへの混入が起き易くなり、充放電時のリチウムイオンの拡散が妨げられる恐れがあるため、大電流放電特性の低下を招く恐れがある。

【００９６】これら粒子の平均粒径は、正極における前記粒子と前記集電体との密着性及び電気化学特性を良好にするために２～２０μｍの範囲にすることが好ましい。また、前記粒子の比表面積は、０．５～２m^2／ｇの範囲にすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。前記比表面積を０．５m^2／ｇ未満にすると、活物質の充填密度が低下し、十分な放電容量が達成できなくなる恐れがある。また、正極の反応面積の

減少により充放電効率が低下する恐れがある。一方、前記比表面積が２m^2／ｇを越えると、粒子間及び前記正極層と集電体間の密着性が低下する恐れがある。

【００９７】前記酸化リチウム（Li_2O）層の前記粒子に対する付着量が１．５重量％を越えると、前記正極層と前記集電体間及び前記粒子間の密着性が低下し、製造における内部短絡の発生、充放電サイクルの低下や、大電流放電特性の劣化及び高温保管後の容量回復率の低下を招く。また、前記粒子におけるリチウムイオンの吸蔵・放出反応が阻害される。一方、前記付着量を０．１重量％未満にすると、サイクル寿命が低下する恐れがある。より好ましい付着量は、０．５重量％～１．２重量％の範囲である。

【００９８】（A）$LiNiO_2$、$Li_{1-y}Ni_{1-y}O_2$を主成分とし、表面に０．１重量％～１．５重量％の範囲の酸化リチウム層を有する粒子Ａは、例えば、以下の方法により合成される。

【００９９】ニッケル化合物及びリチウム化合物からなる混合物を１８％～２０％の範囲の濃度の酸素ガスを含む雰囲気、例えば、酸素ガス濃度が前記範囲になるように毎時６０～５０００１の空気気流を導入した雰囲気において６７０℃～９５０℃の範囲の温度に保持する熱処理を施す（第１段の熱処理）。次いで、酸素ガス濃度が２１％～１００％の範囲になるように酸素気流を導入した雰囲気において６００℃～６５０℃の範囲の温度で第２段の熱処理を行うことにより前記粒子Ａを合成する。

【０１００】第１段の加熱において、表面に酸化リチウム（Li_2O）及び炭酸リチウム（Li_2CO_3）層を有し、$LiNiO_2$、または$Li_{1-y}Ni_{1-y}O_2$を主成分とする粒子が得られる。次いで行われる第２段の加熱において、炭酸リチウムの大部分が酸化リチウムへと酸化され、前記粒子Ａが合成される。

【０１０１】前記粒子Ａは、炭酸リチウムや、その他の未反応物を微量含むことを許容する。　前記第１段の熱処理は、前述した正極（１）において説明したのと同様である。

【０１０２】（B）$LiNi_{1-x}M_xO_2$を主成分とし、表面に０．１重量％～１．５重量％の範囲の酸化リチウム層を有する粒子Ｂは、例えば、以下の方法により合成される。

【０１０３】コバルト化合物、マンガン化合物、ホウ素化合物及びアルミニウム化合物から選ばれる１種類以上の化合物とニッケル化合物とリチウム化合物からなる混合物を１８％～２０％の範囲の濃度の酸素ガスを含む雰囲気、例えば、酸素ガス濃度が前記範囲になるように毎時６０～５０００１の空気気流を導入した雰囲気において６７０℃～９５０℃の範囲の温度に保持する熱処理を施す（第１段の熱処理）。次いで、酸素ガス濃度が２１％～１００％の範囲になるように酸素気流を導入した雰囲気において６００℃～６５０℃の範囲の温度で第２段の熱処理を行うことにより前記粒子Ｂを合成する。

【０１０４】第１段の加熱において、表面に酸化リチウム（Li_2O）及び炭酸リチウム（Li_2CO_3）層を有し、$LiNi_{1-x}M_xO_2$を主成分とする粒子が得られる。次いで行われる第２段の加熱において、炭酸リチウムの大部分が酸化リチウムへと酸化され、前記粒子Ｂが合成される。

【０１０５】前記粒子Ｂは、炭酸リチウムや、その他の未反応物を微量含むことを許容する。前記第１段の熱処理は、前述した正極（３）において説明したのと同様である。

【０１０６】（C）$LiMn_2O_4$を主成分とし、表面に０．１重量％～１．５重量％の範囲の酸化リチウム層を有する粒子Ｃは、例えば、以下の方法により合成される。マンガン化合物及びリチウム化合物からなる混合物を１８％～２０％の範囲の濃度の酸素ガスを含む雰囲気、例えば、酸素ガス濃度が前記範囲になるように毎時６０～５０００１の空気気流を導入した雰囲気において６７０℃～９５０℃の範囲の温度に保持する熱処理を施す（第１段の熱処理）。次いで、酸素ガス濃度が２１％～１００％の範囲になるように酸素気流を導入した雰囲気において６００℃～６５０℃の範囲の温度で第２段の熱処理を行うことにより前記粒子Ｃを合成する。

【０１０７】第１段の加熱において、表面に酸化リチウム（Li_2O）及び炭酸リチウム（Li_2CO_3）層を有し、$LiMn_2O_4$を主成分とする粒子が得られる。次いで行われる第２段の加熱において、炭酸リチウムの大部分が酸化リチウムへと酸化され、前記粒子Ｃが合成される。

【０１０８】前記粒子Ｃは、炭酸リチウムや、その他の未反応物を微量含むことを許容する。　前記第１段の熱処理は、前述した正極（５）において説明したのと同様である。

【０１０９】（D）$LiMn_{2-z}M_zO_4$を主成分とし、表面に０．１重量％～１．５重量％の範囲の酸化リチウム層を有する粒子Ｄは、例えば、以下の方法により合成される。

【０１１０】コバルト化合物、ニッケル化合物、ホウ素化合物及びアルミニウム化合物から選ばれる１種類以上の化合物とマンガン化合物とリチウム化合物からなる混合物を１８％～２０％の範囲の濃度の酸素ガスを含む雰囲気、例えば、酸素ガス濃度が前記範囲になるように毎時６０～５０００１の空気気流を導入した雰囲気において６７０℃～９５０℃の範囲の温度に保持する熱処理を施す（第１段の熱処理）。次いで、酸素ガス濃度が２１％～１００％の範囲になるように酸素気流を導入した雰囲気において６００℃～６５０℃の範囲の温度で第２段の熱処理を行うことにより前記粒子Ｄを合成する。

【０１１１】第１段の加熱において、表面に酸化リチウム（Li_2O）及び炭酸リチウム（Li_2CO_3）層を

有し、$LiMn_{2-z}M_zO_4$を主成分とする粒子が得られる。次いで行われる第２段の加熱において、炭酸リチウムの大部分が酸化リチウムへと酸化され、前記粒子Ｄが合成される。

【０１１２】前記粒子Ｄは、炭酸リチウムや、その他の未反応物を微量含むことを許容する。　前記第１段の熱処理は、前述した正極（７）で説明したのと同様にして行われる。

【０１１３】前記リチウム含有ニッケル酸化物を主成分とし、表面に０．１重量％～１．５重量％の範囲の酸化リチウム層を有する粒子および前記リチウムマンガン複合酸化物を主成分とし、表面に０．１重量％～１．５重量％の範囲の酸化リチウム層を有する粒子から選ばれる少なくとも一方の粒子を含む正極は、例えば、以下の（ａ）、（ｂ）に説明する方法により作製される。

【０１１４】（ａ）スラリー調製方式

前記粒子、前記導電剤及び前記結着剤を有機溶媒に分散させ、スラリーを調製する。前記スラリーを集電体に塗布し、乾燥し、必要に応じて圧延することにより正極層で前記集電体を被覆した構造の正極を作製する。

【０１１５】前記結着剤、前記導電剤、前記集電体及び前記有機溶媒としては、前述した正極（１）で説明したものと同様なものが用いられる。前記活物質、前記導電剤及び前記結着剤の配合割合は、前記活物質８０重量％～９５重量％、前記導電剤３重量％～２０重量％、前記結着剤２重量％～１０重量％にすることが好ましい。特に、前記正極活物質は、正極を作製した状態で片面のみの塗布量として１００～４００ｇ／m^2の範囲にすることが好ましい。

【０１１６】前記スラリーを調製する際の調製温度は、前述した正極（１）で説明したのと同様な理由により前記結着剤の凝固点温度以上で、かつ室温以下にすることが好ましい。

【０１１７】前記スラリーを調製する際の調製雰囲気の湿度は、前述した正極（１）で説明したのと同様な理由により６０％以下にすることが好ましい。より好ましい湿度は、３０％以下の範囲である。

【０１１８】（ｂ）シート方式

前記粒子を前記導電剤および前記結着剤と共に成形したペレット、または前記粒子を前記導電剤および前記結着剤と共に混練、シート化したシートを前記集電体に貼着することにより正極を作製する。

【０１１９】以上説明した本発明に係る非水溶媒二次電池の製造方法によれば、ニッケル化合物とリチウム化合物を含む混合物に１８％～２０％の範囲の濃度の酸素を含む雰囲気において６７０℃～９５０℃の範囲の温度で熱処理を施す工程を具備する方法により正極を作製する。得られた正極は、均質なリチウム含有複合酸化物を活物質として含むため、リチウムイオンの吸蔵・放出量を向上することができる。このため、放電容量及び起電力が高く、充放電サイクル寿命が長い非水溶媒二次電池を低コストで提供することができる。

【０１２０】また、合成時の熱処理温度が９５０℃以下であるため、生成したリチウム含有ニッケル酸化物から酸素が脱離したり、分解反応が生じたりするのを防止することができる。

【０１２１】更に、前記範囲の濃度の酸素を含む雰囲気において熱処理を行うことによって、リチウム含有ニッケル酸化物粒子表面へ炭酸リチウム、酸化リチウム、水酸化リチウムなどのリチウム酸化物が多量に付着量するのを防止することができる。その結果、リチウム含有ニッケル酸化物粒子表面において局所的な過充電・過放電反応が生じるのを防止することができるため、内圧上昇を回避することができる。また、正極における導電性を良好なものにすることができるため、電池のインピーダンスを低く抑えることができ、優れた大電流放電特性を実現することができる。

【０１２２】また、前記方法によって合成された均質なリチウム含有酸化物のうち、$LiNiO_2$のＮｉの一部がＣｏ、Ｍｎ、Ｂ、Ｌｉ及びＡｌから選ばれる１種以上の元素で置換された組成を有する酸化物は、リチウムイオン、ニッケルイオンのディスオーダーを防止することができると共に、元素の置換によりリチウムイオンの吸蔵・放出に伴って結晶が歪むのを抑制することができるため、充放電サイクルの進行に伴う結晶構造の崩壊を防止することができ、サイクル寿命を飛躍的に改善することができる。

【０１２３】さらに、リチウム含有ニッケル酸化物の比表面積を０．５～２m^2／ｇの範囲にすることによって、正極の活物質充填密度を向上することができ、かつ正極からの活物質の脱落を抑制することができる。

【０１２４】本発明に係る非水溶媒二次電池の製造方法は、マンガン化合物とリチウム化合物を含む混合物に１８％～２０％の範囲の濃度の酸素を含む雰囲気において６７０℃～９５０℃の範囲の温度で熱処理を施す工程を具備する方法により正極を作製する。得られた正極は、均質なリチウムマンガン複合酸化物を活物質として含むため、リチウムイオンの吸蔵・放出量を向上することができる。このため、放電容量及び起電力が高く、充放電サイクル寿命が長い非水溶媒二次電池を低コストで提供することができる。

【０１２５】また、合成時の熱処理温度が９５０℃以下であるため、生成したリチウムマンガン複合酸化物から酸素が脱離したり、分解反応が生じたりするのを防止することができる。

【０１２６】更に、前記範囲の濃度の酸素を含む雰囲気において熱処理を行うことによって、リチウムマンガン複合酸化物粒子表面へ炭酸リチウム、酸化リチウム、水酸化リチウムなどのリチウム酸化物が多量に付着するのを防止することができる。その結果、粒子表面において

局所的な過充電・過放電反応が生じるのを防止することができるため、内圧上昇を回避することができる。また、正極における導電性を良好なものにすることができるため、電池のインピーダンスを低く抑えることができ、優れた大電流放電特性を実現することができる。

【０１２７】また、前記方法によって合成された均質なリチウムマンガン複合酸化物のうち、$LiMn_2O_4$のMnの一部がCo、Ni、B、Li及びAlから選ばれる１種以上の元素で置換された組成を有する酸化物は、リチウムイオン、マンガンイオンのディスオーダーを防止することができると共に、元素の置換によりリチウムイオンの吸蔵・放出に伴って結晶が歪むのを抑制することができるため、充放電サイクルの進行に伴う結晶構造の崩壊を防止することができ、サイクル寿命を飛躍的に改善することができる。

【０１２８】さらに、リチウムマンガン複合酸化物粒子の比表面積を０．５～２m^2／ｇの範囲にすることによって、正極の活物質充填密度を向上することができ、かつ正極からの活物質の脱落を抑制することができる。

【０１２９】本発明に係る非水溶媒二次電池は、$LiNiO_2$か、または$LiNiO_2$のニッケルの一部を他の元素で置換した組成のリチウム含有ニッケル酸化物を主成分とする粒子及び$LiMn_2O_4$か、または$LiMn_2O_4$のマンガンの一部を他の元素で置換したリチウムマンガン複合酸化物を主成分とする粒子の少なくとも一方の粒子を含む正極を具備し、前記粒子は表面に前記粒子に対して０．１重量%～１．５重量%の範囲のLi_2O層が形成されている。この正極は、例えば、Li_2O層を有する粒子及びフッ化ビニリデン系フッ素樹脂を含む正極層を集電体に被覆したものから形成される。このような正極が活物質としてLi_2O層を有する粒子を含むことによって、活物質間及び正極層と集電体間の密着性を向上することができるため、正極における局所的な過放電・過充電が防止され、高温環境下に保管した際の容量回復率、大電流放電特性及びサイクル寿命が向上された非水溶媒二次電池を提供することができる。また、前記二次電池は、製造における内部短絡の発生を抑制することができる。

【０１３０】すなわち、前記正極の結着剤として含まれるフッ化ビニリデン系フッ素樹脂は、前記リチウム含有ニッケル酸化物か、または前記リチウムマンガン複合酸化物を主成分とする粒子を合成する際に生成するLi_2CO_3、Li_2Oや、合成時の未反応物である$LiOH$と反応して炭素二重結合を生じる。この二重結合は極めて不安定であり、分子間あるいは分子内での架橋反応を生じさせる。製造時にこの架橋反応が生じると、結着剤として機能するフッ素樹脂量が減少するため、活物質間及び正極層と集電体との密着性が低下する。前記架橋反応を誘発しやすい順に、$LiOH$、Li_2CO_3、Li_2Oとなる。$LiOH$、Li_2CO_3は、雰囲気中に水分が存在すると、前記架橋反応をより一層生じやすくなる。また、前記構造の正極をスラリー調製方式によって作製すると、スラリー調製時に生じる架橋反応によりスラリーと集電体間の密着性が低下するため、スラリー塗布後に行われる乾燥工程において集電体から活物質が剥がれやすくなる。更に、スラリー調製時に架橋反応が顕著に生じると、スラリーが硬化し、スラリーを集電体に塗布できなくなる。また、スラリーの溶剤として用いられるＮ－２－メチルピロリドンは、水溶性が高く、取扱い時をはじめ保管時に吸湿しやすい。このため、溶剤としてＮ－２－メチルピロリドンを用いる場合に、スラリー中に$LiOH$、Li_2CO_3が存在すると、Ｎ－２－メチルピロリドン中に含まれる水分によって架橋反応が促進され、スラリーが硬化する。

【０１３１】本願発明のように表面に特定量のLi_2O層を有し、前記リチウム含有ニッケル酸化物を主成分とする粒子か、またはLi_2O層を有し、前記リチウムマンガン複合酸化物を主成分とする粒子を活物質として用いると、フッ化ビニリデン系フッ素樹脂の架橋反応を抑制することができるため、活物質間及び活物質と集電体間の密着性を向上することができる。その結果、活物質間及び活物質と集電体間の導通を良好なものにすることができるため、正極において局所的に過放電・過充電が生じるのを回避することができ、サイクル寿命を向上することができる。また、大電流放電特性を向上することができる。さらに、高温環境下に保管した際に集電体から正極層が剥離するのを抑制ないし防止することができるため、電池のインピーダンスを低く抑えることができ、容量回復率を向上することができる。また、前記正極と負極の間にセパレータを介在し、これを渦巻状に捲回して電極群を作製する際に前記正極から活物質が脱落するのを抑えることができるため、前記電極群を容器内に収納する際の内部短絡を低減することができる。なお、前記正極をスラリー調製方式によって作製する場合、スラリー調製工程におけるフッ化ビニリデン系フッ素樹脂の架橋反応を抑制することができるため、前記スラリーを集電体に均一に塗布することができる。このため、乾燥工程において、前記スラリーが前記集電体から剥離するのを防止することができる。また、乾燥工程において生じる前記架橋反応によって前記フッ素樹脂が三次元構造を有し、この三次元構造によって粒子間の結着性を高めることができるため、密着性が大幅に改善された正極を備えた非水溶媒二次電池を提供することができる。

【０１３２】前記リチウム含有ニッケル酸化物に含まれるニッケルとの置換元素をCo、Mn、B、Al及びLiから選ばれる１種以上の元素にすることによって、リチウムイオンの吸蔵・放出に伴って結晶が歪むのを抑制することができるため、充放電サイクル寿命が飛躍的に改善された非水溶媒二次電池を提供することができる。

【０１３３】また、前記リチウムマンガン複合酸化物に含まれるマンガンとの置換元素をＣｏ、Ｎｉ、Ｂ、Ａｌ及びＬｉから選ばれる１種以上の元素にすることによって、リチウムイオンの吸蔵・放出に伴って結晶が歪むのを抑制することができるため、充放電サイクル寿命が飛躍的に改善された非水溶媒二次電池を提供することができる。

【０１３４】

【実施例】以下、本発明の実施例を前述した図１を参照して詳細に説明する。

（実施例１）

＜正極の作製＞まず、水酸化ニッケル粉末と水酸化リチウムとをＬｉ：Ｎｉのモル比が１：１となるように配合し、ボールミルにて十分に混合した後、酸素濃度が１９％となるように空気気流を毎時４０００ｌ導入しながら、６７０℃の温度で５時間熱処理を行った。

【０１３５】得られた生成物（粒子）をＸ線回折により測定したところ、組成が$LiNiO_2$であることが確認された。前記$LiNiO_2$粉末（活物質）９０重量%、アセチレンブラック５重量%をボールミルにて１時間混合した後、ポリフッ化ビニデンが５重量%となるようにＮ－２－メチル－ピロリドンに溶解させ、これらを１０℃に保持しながら湿度が２０％以下の雰囲気において混合・分散して正極スラリーを調製した。つづいて、このスラリーをアルミニウム箔（集電体）に塗布し、乾燥した後、ロールプレスすることにより正極を作製した。

【０１３６】＜負極の作製＞まず、メソフェーズピッチ系炭素繊維をアルゴンガス雰囲気下で３０００℃にて黒鉛化し、さらに２４００℃の塩素ガス雰囲気下で熱処理して黒鉛化炭素粉末を合成した。得られた黒鉛化炭素粉末９４重量%、ポリフッ化ビニリデン６重量%をＮ－２－メチル－ピロリドンに溶解させ、負極スラリーを調製した。次いで、前記スラリーを銅箔（集電体）上に塗布し、乾燥した後、ロールプレスすることにより負極を作製した。

【０１３７】＜電極群の作製＞前記正極、ポリプロピレン製多孔質フィルムからなるセパレータおよび前記負極をそれぞれこの順序で積層した後、前記セパレータが最外周に位置するように渦巻き状に巻回して電極群を作製した。

【０１３８】＜非水電解液の調製＞エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合溶媒（混合体積比率１：２）に六フッ化リン酸リチウム（$LiPF_6$）を１．０モル／ｌ溶解して非水電解液を調製した。

【０１３９】前記電極群及び前記非水電解液をステンレス製の有底円筒状容器内に収納し、封口板で開口部を封じることにより前述した図１に示す円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。

【０１４０】（実施例２）水酸化ニッケル粉末と水酸化リチウムとをＬｉ：Ｎｉのモル比が１：１となるように配合し、ボールミルにて十分に混合した後、酸素濃度が１９％となるように空気気流を毎時４０００ｌ導入しながら、７４０℃の温度で５時間熱処理を行った。

【０１４１】得られた生成物（粒子）をＸ線回折により測定したところ、組成が$LiNiO_2$であることが確認された。前記$LiNiO_2$粉末を正極の活物質として用いた以外、実施例１と同様な円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。

【０１４２】（実施例３）水酸化ニッケル粉末と水酸化リチウムとをＬｉ：Ｎｉのモル比が１：１となるように配合し、ボールミルにて十分に混合した後、酸素濃度が１９％となるように空気気流を毎時４０００ｌ導入しながら、８００℃の温度で５時間熱処理を行った。

【０１４３】得られた生成物（粒子）をＸ線回折により測定したところ、組成が$LiNiO_2$であることが確認された。前記$LiNiO_2$粉末を正極の活物質として用いた以外、実施例１と同様な円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。

【０１４４】（実施例４）水酸化ニッケル粉末と水酸化リチウムと水酸化コバルト粉末とをＬｉ：Ｎｉ：Ｃｏのモル比が１：０．５：０．５となるように配合し、ボールミルにて十分に混合した後、酸素濃度が１９％となるように空気気流を毎時４０００ｌ導入しながら、７００℃の温度で１時間熱処理を行った。更に、９００℃で４時間保持した後、降温した。

【０１４５】得られた生成物（粒子）をＸ線回折により測定したところ、$LiNiO_2$構造をとることが確認された。また、前記生成物について、原子吸光法によりリチウム総量を測定し、酸化還元滴定、中和滴定を行ったところ、$LiNi_{0.5}Co_{0.5}O_2$の組成であることがわかった。

【０１４６】前記$LiNi_{0.5}Co_{0.5}O_2$粉末を正極の活物質として用いた以外、実施例１と同様な円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。

（実施例５）水酸化ニッケル粉末と水酸化リチウムと硼酸リチウムとをＬｉ：Ｎｉ：Ｂのモル比が１：０．９７：０．３となるように配合し、ボールミルにて十分に混合した後、酸素濃度が１９％となるように空気気流を毎時４０００ｌ導入しながら、７００℃の温度で１時間熱処理を行った。

【０１４７】得られた生成物（粒子）をＸ線回折により測定したところ、$LiNiO_2$構造をとることが確認された。また、前記生成物について、原子吸光法によりリチウム総量を測定し、酸化還元滴定、中和滴定を行ったところ、$LiNi_{0.97}B_{0.03}O_2$の組成であることがわかった。

【０１４８】前記$LiNi_{0.97}B_{0.03}O_2$粉末を正極の活物質として用いた以外、実施例１と同様な円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。

（実施例６）水酸化ニッケル粉末と水酸化リチウムとを

Ｌｉ：Ｎｉのモル比が１．１：０．９となるように配合し、ボールミルにて十分に混合した後、酸素濃度が１９％となるように空気気流を毎時４０００１導入しながら、７４０℃の温度で１５時間熱処理を行った。

【０１４９】得られた生成物（粒子）をＸ線回折により測定したところ、$LiNiO_2$ 構造をとることが確認された。また、前記生成物について、原子吸光法によりリチウム総量を測定し、酸化還元滴定、中和滴定を行ったところ、$Li_{1.1}Ni_{0.9}O_2$ の組成であることがわかった。

【０１５０】前記 $Li_{1.1}Ni_{0.9}O_2$ 粉末を正極の活物質として用いた以外、実施例１と同様な円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。

（実施例７）水酸化ニッケル粉末と水酸化リチウムと水酸化アルミニウムとをＬｉ：Ｎｉ：Ａｌのモル比が１：０．９７：０．３となるように配合し、ボールミルにて十分に混合した後、酸素濃度が１９％となるように空気気流を毎時４０００１導入しながら、７００℃の温度で５時間熱処理を行った。

【０１５１】得られた生成物（粒子）をＸ線回折により測定したところ、$LiNiO_2$ 構造をとることが確認された。また、前記生成物について、原子吸光法によりリチウム総量を測定し、酸化還元滴定、中和滴定を行ったところ、$LiNi_{0.9}Al_{0.03}O_2$ の組成であることがわかった。

【０１５２】前記 $LiNi_{0.9}Al_{0.03}O_2$ 粉末を正極の活物質として用いた以外、実施例１と同様な円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。

（実施例８）水酸化ニッケル粉末と水酸化コバルトと水酸化アルミニウムと水酸化リチウムとをＬｉ：Ｎｉ：Ｃｏ：Ａｌのモル比が１：０．８：０．１５：０．０５となるように配合し、ボールミルにて十分に混合した後、酸素濃度が１９％となるように空気気流を毎時４０００１導入しながら、７５０℃の温度で５時間熱処理を行った。

【０１５３】得られた生成物（粒子）をＸ線回折により測定したところ、$LiNiO_2$ 構造をとることが確認された。また、前記生成物について、原子吸光法によりリチウム総量を測定し、酸化還元滴定、中和滴定を行ったところ、$LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ の組成であることがわかった。

【０１５４】前記 $LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ 粉末を正極の活物質として用いた以外、実施例１と同様な円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。

（比較例１）水酸化ニッケル粉末と水酸化リチウムとをＬｉ：Ｎｉのモル比が１：１となるように配合し、ボールミルにて十分に混合した後、酸素濃度が１９％となるように空気気流を毎時４０００１導入しながら、６００℃の温度で５時間熱処理を行った。

【０１５５】得られた生成物（粒子）をＸ線回折により測定したところ、組成が $LiNiO_2$ であり、未反応生成物として水酸化ニッケルを含み、$LiNiO_2$ の結晶性が低いことが確認された。

【０１５６】前記 $LiNiO_2$ 粉末を正極の活物質として用いた以外、実施例１と同様な円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。

（比較例２）水酸化ニッケル粉末と水酸化リチウムとをＬｉ：Ｎｉのモル比が１：１となるように配合し、ボールミルにて十分に混合した後、酸素濃度が１９％となるように空気気流を毎時４０００１導入しながら、９７０℃の温度で５時間熱処理を行った。

【０１５７】得られた生成物（粒子）をＸ線回折により測定したところ、組成が $LiNiO_2$ であり、酸化ニッケルを含むことが確認された。前記 $LiNiO_2$ 粉末を正極の活物質として用いた以外、実施例１と同様な円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。

【０１５８】（比較例３）水酸化ニッケル粉末と水酸化リチウムとをＬｉ：Ｎｉのモル比が１：１となるように配合し、ボールミルにて十分に混合した後、酸素濃度が１０％となるように空気気流を毎時１０１導入しながら、７００℃の温度で５時間熱処理を行った。

【０１５９】得られた生成物（粒子）をＸ線回折により測定したところ、組成が $LiNiO_2$ であることが確認された。前記 $LiNiO_2$ 粉末を正極の活物質として用いた以外、実施例１と同様な円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。

【０１６０】（比較例４）水酸化ニッケル粉末と水酸化リチウムとをＬｉ：Ｎｉのモル比が１：１となるように配合し、ボールミルにて十分に混合した後、酸素濃度が３０％となるように空気気流を毎時８０００１導入しながら、７００℃の温度で５時間熱処理を行った。

【０１６１】得られた生成物（粒子）をＸ線回折により測定したところ、組成が $LiNiO_2$ であることが確認された。前記 $LiNiO_2$ 粉末を正極の活物質として用いた以外、実施例１と同様な円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。

【０１６２】（比較例５）水酸化ニッケル粉末と水酸化リチウムと水酸化コバルト粉末とをＬｉ：Ｎｉ：Ｃｏのモル比が１：０．５：０．５となるように配合し、ボールミルにて十分に混合した後、酸素濃度が１９％となるように空気気流を毎時４０００１導入しながら、６５０℃の温度で１５時間熱処理を行った後、降温した。

【０１６３】得られた生成物（粒子）をＸ線回折により測定したところ、$LiNiO_2$ 構造であることが確認され、$LiNiO_2$ の結晶性が低いことがわかった。また、前記生成物について、原子吸光法によりリチウム総量を測定し、酸化還元滴定、中和滴定を行ったところ、$LiNi_{0.5}Co_{0.5}O_2$ の組成であることがわかった。

【０１６４】前記 $LiNi_{0.5}Co_{0.5}O_2$ 粉末を正極

の活物質として用いた以外、実施例１と同様な円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。

（比較例６）水酸化ニッケル粉末と水酸化リチウムと水酸化コバルト粉末とをＬｉ：Ｎｉ：Ｃｏのモル比が１：０．５：０．５となるように配合し、ボールミルにて十分に混合した後、酸素濃度が１９％となるように空気気流を毎時４０００ｌ導入しながら、９７０℃の温度で１５時間熱処理を行った後、降温した。

【０１６５】得られた生成物（粒子）をＸ線回折により測定したところ、$LiNiO_2$構造であることが確認され、また、酸化ニッケルが検出された。また、前記生成物について、原子吸光法によりリチウム総量を測定し、酸化還元滴定、中和滴定を行ったところ、$LiNi_{0.5}Co_{0.5}O_2$の組成であることがわかった。

【０１６６】前記$LiNi_{0.5}Co_{0.5}O_2$粉末を正極の活物質として用いた以外、実施例１と同様な円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。

（比較例７）水酸化ニッケル粉末と水酸化リチウムと水酸化コバルト粉末とをＬｉ：Ｎｉ：Ｃｏのモル比が１：０．５：０．５となるように配合し、ボールミルにて十分に混合した後、酸素濃度が１０％となるように空気気流を毎時１０１導入しながら、７００℃の温度で１５時間熱処理を行った。更に、９００℃で４時間保持した後、降温した。

【０１６７】得られた生成物（粒子）をＸ線回折により測定したところ、$LiNiO_2$構造であることが確認され、また、酸化ニッケルが検出された。また、前記生成物について、原子吸光法によりリチウム総量を測定し、酸化還元滴定、中和滴定を行ったところ、$LiNi_{0.5}Co_{0.5}O_2$の組成であることがわかった。

【０１６８】前記$LiNi_{0.5}Co_{0.5}O_2$粉末を正極の活物質として用いた以外、実施例１と同様な円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。

（比較例８）水酸化ニッケル粉末と水酸化リチウムと水酸化コバルト粉末とをＬｉ：Ｎｉ：Ｃｏのモル比が１：０．５：０．５となるように配合し、ボールミルにて十分に混合した後、酸素濃度が３０％となるように空気気流を毎時８０００ｌ導入しながら、７００℃の温度で１時間熱処理を行った。更に、９００℃で４時間保持した後、降温した。

【０１６９】得られた生成物（粒子）をＸ線回折により測定したところ、$LiNiO_2$構造であることが確認され、また、酸化ニッケルが検出された。また、前記生成物について、原子吸光法によりリチウム総量を測定し、酸化還元滴定、中和滴定を行ったところ、$LiNi_{0.5}Co_{0.5}O_2$の組成であることがわかった。

【０１７０】前記$LiNi_{0.5}Co_{0.5}O_2$粉末を正極の活物質として用いた以外、実施例１と同様な円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。得られた実施例１～８および比較例１～８で合成された活物質の比表面積を測定し、その結果を下記表１に示す。

【０１７１】実施例１～８および比較例１～８の二次電池について、電池組み立て後、１２時間経過したものを周波数１ｋＨｚの交流での内部インピーダンスを測定し、その結果を下記表１に併記する。

【０１７２】実施例１～８および比較例１～８の二次電池について、充電を４．１Ｖまで９００ｍＡで行った後、さらに４．１Ｖの定電圧で行い（トータル充電時間３時間）、３．０Ｖまで９００ｍＡの定電流で放電する充放電を繰り返し、３００サイクルを経過した時点での電池内圧を測定した。また、実施例１～８および比較例１～８の二次電池について、同様の充放電を繰り返し、放電容量が初期容量の８０％まで低下した時のサイクル数を測定し、その結果を下記表１に示す。

【０１７３】

【表１】

29　　30

	比表面積 (m^2／g)	内圧 (kg／cm^2)	インピーダンス (mΩ)	サイクル数
実施例１	０．６３５	０．９	４４	８２０
実施例２	０．５１３	０．８	３６	１０５０
実施例３	０．７２４	１．０	５７	９４０
実施例４	０．５８２	０．８	３８	１２００
実施例５	０．７４２	１．１	４５	９８０
実施例６	０．７３０	１．２	５２	９９０
実施例７	０．８１９	１．２	４９	１０００
実施例８	０．７８５	０．９	３９	１０２０
比較例１	１．１３４	２．２	８７	２５０
比較例２	１．２２７	２．０	９１	２１０
比較例３	１．２１６	１．９	１０３	３４０
比較例４	１．１８０	２．３	１１６	４３０
比較例５	１．２５７	２．０	９３	５２０
比較例６	１．２３９	２．４	１２５	４１０
比較例７	１．１１５	２．３	１５４	２３０
比較例８	１．２２２	２．２	９６	３６０

【０１７４】表１から明らかなように実施例１～８の非水溶媒二次電池は、比較例１～８の二次電池に比べて、初期の電池内部インピーダンスが低く、３００サイクル経過後の電池内圧の上昇が抑制され、かつサイクル寿命が長いことがわかる。

【０１７５】（実施例９）電解マンガン粉末と水酸化リチウムとをＬｉ：Ｍｎのモル比が１．２：２となるように配合し、ボールミルにて十分に混合した後、酸素濃度が１９％となるように空気気流を毎時４０００ｌ導入しながら、６７０℃の温度で５時間熱処理を行った。

【０１７６】得られた生成物（粒子）をＸ線回折により測定したところ、組成が$LiMn_2O_4$であることが確認された。前記$LiMn_2O_4$粉末を正極の活物質として用いた以外、実施例１と同様な円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。

【０１７７】（実施例１０）電解マンガン粉末と水酸化リチウムとをＬｉ：Ｍｎのモル比が１．２：２となるように配合し、ボールミルにて十分に混合した後、酸素濃度が１９％となるように空気気流を毎時４０００ｌ導入しながら、８００℃の温度で５時間熱処理を行った。

【０１７８】得られた生成物（粒子）をＸ線回折により測定したところ、組成が$LiMn_2O_4$であることが確認された。前記$LiMn_2O_4$粉末を正極の活物質として用いた以外、実施例１と同様な円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。

【０１７９】（実施例１１）電解マンガン粉末と水酸化リチウムとをＬｉ：Ｍｎのモル比が１．２：２となるように配合し、ボールミルにて十分に混合した後、酸素濃度が１９％となるように空気気流を毎時４０００ｌ導入しながら、９５０℃の温度で５時間熱処理を行った。

【０１８０】得られた生成物（粒子）をＸ線回折により測定したところ、組成が$LiMn_2O_4$であることが確認された。前記$LiMn_2O_4$粉末を正極の活物質として用いた以外、実施例１と同様な円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。

【０１８１】（実施例１２）電解マンガン粉末と水酸化リチウムと水酸化ニッケル粉末とをＬｉ：Ｍｎ：Ｎｉのモル比が１．２：１．９：０．１となるように配合し、ボールミルにて十分に混合した後、酸素濃度が１９％となるように空気気流を毎時４０００ｌ導入しながら、８００℃の温度で５時間熱処理を行った。

【０１８２】得られた生成物をＸ線回折により測定したところ、組成が$LiMn_{1.9}Ni_{0.1}O_4$であることが確認された。前記$LiMn_{1.9}Ni_{0.1}O_4$粉末を正極の活物質として用いた以外、実施例１と同様な円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。

【０１８３】（実施例１３）電解マンガン粉末と水酸化リチウムと水酸化コバルト粉末とをＬｉ：Ｍｎ：Ｃｏのモル比が１．２：１．９：０．１となるように配合し、ボールミルにて十分に混合した後、酸素濃度が１９％となるように空気気流を毎時４０００ｌ導入しながら、８００℃の温度で５時間熱処理を行った。

【０１８４】得られた生成物をＸ線回折により測定したところ、組成が$LiMn_{1.9}Co_{0.1}O_4$であることが

確認された。前記ＬｉＭｎ$_{1.9}$Ｎｉ$_{0.1}$Ｏ$_4$粉末を正極の活物質として用いた以外、実施例１と同様な円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。

【０１８５】（実施例１４）電解マンガン粉末と水酸化リチウムと硼酸リチウムとをＬｉ：Ｍｎ：Ｂのモル比が１．２：１．９：０．１となるように配合し、ボールミルにて十分に混合した後、酸素濃度が１９％となるように空気気流を毎時４０００ｌ導入しながら、８００℃の温度で５時間熱処理を行った。

【０１８６】得られた生成物をＸ線回折により測定したところ、組成がＬｉＭｎ$_{1.9}$Ｂ$_{0.1}$Ｏ$_4$であることが確認された。前記ＬｉＭｎ$_{1.9}$Ｂ$_{0.1}$Ｏ$_4$粉末を正極の活物質として用いた以外、実施例１と同様な円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。

【０１８７】（実施例１５）電解マンガン粉末と水酸化リチウムと水酸化アルミニウムとをＬｉ：Ｍｎ：Ａｌのモル比が１．２：１．９：０．１となるように配合し、ボールミルにて十分に混合した後、酸素濃度が１９％となるように空気気流を毎時４０００ｌ導入しながら、８００℃の温度で５時間熱処理を行った。

【０１８８】得られた生成物をＸ線回折により測定したところ、組成がＬｉＭｎ$_{1.9}$Ａｌ$_{0.1}$Ｏ$_4$であることが確認された。前記ＬｉＭｎ$_{1.9}$Ａｌ$_{0.1}$Ｏ$_4$粉末を正極の活物質として用いた以外、実施例１と同様な円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。

【０１８９】（比較例９）電解マンガン粉末と水酸化リチウムとをＬｉ：Ｍｎのモル比が１．２：２となるように配合し、ボールミルにて十分に混合した後、酸素濃度が１９％となるように空気気流を毎時４０００ｌ導入しながら、６００℃の温度で５時間熱処理を行った。

【０１９０】得られた生成物（粒子）をＸ線回折により測定したところ、組成がＬｉＭｎ$_2$Ｏ$_4$であること及びＬｉＭｎ$_2$Ｏ$_4$の結晶性が低いことが確認された。前記ＬｉＭｎ$_2$Ｏ$_4$粉末を正極の活物質として用いた以外、実施例１と同様な円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。

【０１９１】（比較例１０）電解マンガン粉末と水酸化リチウムとをＬｉ：Ｍｎのモル比が１．２：２となるように配合し、ボールミルにて十分に混合した後、酸素濃度が１９％となるように空気気流を毎時４０００ｌ導入しながら、１０００℃の温度で５時間熱処理を行った。

【０１９２】得られた生成物（粒子）をＸ線回折により測定したところ、組成がＬｉＭｎ$_2$Ｏ$_4$であることが確認された。また、得られた生成物から酸素が脱離してできたＭｎＯ$_2$が検出された。

【０１９３】前記ＬｉＭｎ$_2$Ｏ$_4$粉末を正極の活物質として用いた以外、実施例１と同様な円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。

（比較例１１）電解マンガン粉末と水酸化リチウムとをＬｉ：Ｍｎのモル比が１．２：２となるように配合し、ボールミルにて十分に混合した後、酸素濃度が１０％となるように空気気流を毎時１０ｌ導入しながら、８００℃の温度で５時間熱処理を行った。

【０１９４】得られた生成物（粒子）をＸ線回折により測定したところ、組成がＬｉＭｎ$_2$Ｏ$_4$であることが確認された。前記ＬｉＭｎ$_2$Ｏ$_4$粉末を正極の活物質として用いた以外、実施例１と同様な円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。

【０１９５】（比較例１２）電解マンガン粉末と水酸化リチウムとをＬｉ：Ｍｎのモル比が１．２：２となるように配合し、ボールミルにて十分に混合した後、酸素濃度が３０％となるように空気気流を毎時８０００ｌ導入しながら、８００℃の温度で５時間熱処理を行った。

【０１９６】得られた生成物（粒子）をＸ線回折により測定したところ、組成がＬｉＭｎ$_2$Ｏ$_4$であることが確認された。前記ＬｉＭｎ$_2$Ｏ$_4$粉末を正極の活物質として用いた以外、実施例１と同様な円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。

【０１９７】得られた実施例９～１５および比較例９～１２で合成された活物質の比表面積を測定し、その結果を下記表２に示す。実施例９～１５および比較例９～１２の二次電池について、前述したのと同様にして内部インピーダンス、３００サイクルを経過した時点での電池内圧及び放電容量が初期容量の８０％まで低下した時のサイクル数を測定し、その結果を下記表２に示す。

【０１９８】

【表２】

33　　34

	比表面積（m^2／g）	内圧（kg／cm^2）	インピーダンス（mΩ）	サイクル数
実施例９	０．６１３	０．７	５５	６１０
実施例10	０．８０２	０．８	４８	５８０
実施例11	０．９１４	０．８	４２	５５０
実施例12	０．７３６	０．９	３９	６２０
実施例13	０．６５２	０．９	５３	５８０
実施例14	０．６０５	０．７	４４	６００
実施例15	０．７２０	０．８	３７	５７０
比較例９	１．０５４	１．９	９８	３２０
比較例10	１．２１３	２．１	１１５	３５０
比較例11	１．１８２	２．０	１０８	２９０
比較例12	１．２０４	２．２	１２１	２８０

【０１９９】表２から明らかなように、実施例９～１５の非水溶媒二次電池は、比較例９～１２の二次電池に比べて、初期の電池内部インピーダンスが低く、３００サイクル経過後の電池内圧の上昇が抑制され、かつサイクル寿命が長いことがわかる。

【０２００】（実施例１６）

＜正極の作製＞まず、水酸化ニッケル粉末と水酸化リチウムとをＬｉ：Ｎｉのモル比が１．１：１となるように配合し、ボールミルにて十分に混合した後、酸素ガス濃度が１９％となるように空気気流を毎時４０００１導入しながら、７００℃の温度で５時間熱処理を行った。更に、６５０℃で１時間、酸素気流を導入し酸素ガス濃度が９５％以上となるようにして保持した後、降温した。

【０２０１】得られた生成物をＸ線回折により測定したところ、$LiNiO_2$及び酸化リチウムが検出された。原子吸光法によりリチウム総量を測定し、酸化還元滴定、中和滴定を行ったところ、$LiNiO_2$粒子表面には、$LiNiO_2$粒子１００重量％に対して１．４４重量％の酸化リチウム層が付着されていることがわかった。

【０２０２】前記$LiNiO_2$粉末（活物質）９０重量％、アセチレンブラック５重量％をボールミルにて１時間混合した後、ポリフッ化ビニデンが５重量％となるようにＮ－メチル－２－ピロリドンに溶解させ、これらを１０℃に保持しながら湿度が２０％以下の雰囲気において混合・分散して正極スラリーを調製した。つづいて、このスラリーをアルミニウム箔（集電体）に塗布し、乾燥した後、ロールプレスすることにより正極を作製した。

【０２０３】＜負極の作製＞まず、メソフェーズピッチ系炭素繊維をアルゴンガス雰囲気下で３０００℃にて黒鉛化し、さらに２４００℃の塩素ガス雰囲気下で熱処理して黒鉛化炭素粉末を合成した。得られた黒鉛化炭素粉末９４重量％、ポリフッ化ビニリデン６重量％をＮ－メチル－２－ピロリドンに溶解させ、負極スラリーを調製した。次いで、前記スラリーを銅箔（集電体）上に塗布し、乾燥した後、ロールプレスすることにより負極を作製した。

【０２０４】＜電極群の作製＞前記正極、ポリプロピレン製微多孔フィルムからなるセパレータおよび前記負極をそれぞれこの順序で積層した後、前記セパレータが再外周に位置するように渦巻き状に巻回して電極群を作製した。

【０２０５】＜非水電解液の調製＞エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合溶媒（混合体積比率１：２）に六フッ化リン酸リチウム（ＬｉＰＦ６）を１．０モル／１溶解して非水電解液を調製した。

【０２０６】前記電極群及び前記非水電解液をステンレス製の有底円筒状容器内に収納し、封口板で開口部を封じることにより前述した図１に示す円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。

【０２０７】（実施例１７）水酸化ニッケル粉末と水酸化リチウムとをＬｉ：Ｎｉのモル比が１．０２：１となるように配合し、ボールミルにて十分に混合した後、酸素ガス濃度が１９％となるように空気気流を毎時４０００１導入しながら、７００℃の温度で５時間熱処理を行った。更に、６５０℃で１時間、酸素気流を導入し酸素ガス濃度が９５％以上となるようにして保持した後、降温した。

【０２０８】得られた生成物をＸ線回折により測定したところ、$LiNiO_2$及び酸化リチウムが検出された。原子吸光法によりリチウム総量を測定し、酸化還元滴定、中和滴定を行ったところ、$LiNiO_2$粒子表面には、$LiNiO_2$粒子１００重量％に対して０．１重量％の酸化リチウム層が付着されていることがわかった。

【０２０９】前記$LiNiO_2$粉末を正極の活物質とし

て用いた以外、実施例１６と同様な円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。

（実施例１８）水酸化ニッケル粉末と水酸化リチウムとをＬｉ：Ｎｉのモル比が１．２：０．９となるように配合し、ボールミルにて十分に混合した後、酸素ガス濃度が１９％となるように空気気流を毎時４０００ｌ導入しながら、７００℃の温度で５時間、さらに５８０℃で６０時間熱処理を行った。更に、６５０℃で１時間、酸素気流を導入し酸素ガス濃度が９５％以上となるようにして保持した後、降温した。

【０２１０】得られた生成物をＸ線回折により測定したところ、$Li_{1.1}Ni_{0.9}O_2$及び酸化リチウムが検出された。原子吸光法によりリチウム総量を測定し、酸化還元滴定、中和滴定を行ったところ、$Li_{1.1}Ni_{0.9}O_2$粒子表面には、$Li_{1.1}Ni_{0.9}O_2$粒子１００重量％に対して１．５重量％の酸化リチウム層が付着されていることがわかった。

【０２１１】前記$LiNiO_2$粉末を正極の活物質として用いた以外、実施例１６と同様な円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。

（実施例１９）水酸化ニッケル粉末と水酸化リチウムと水酸化コバルト粉末とをＬｉ：Ｎｉ：Ｃｏのモル比が１：０．８：０．２となるように配合し、ボールミルにて十分に混合した後、酸素濃度が１９％となるように空気気流を毎時４０００ｌ導入しながら、７００℃の温度で５時間熱処理を行った。更に、６５０℃で１時間、酸素気流を導入し酸素ガス濃度が９５％以上となるようにして保持した後、降温した。

【０２１２】得られた生成物をＸ線回折により測定したところ、$LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$及び酸化リチウムが検出された。原子吸光法によりリチウム総量を測定し、酸化還元滴定、中和滴定を行ったところ、$LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$粒子表面には、$LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$粒子１００重量％に対して０．１重量％の酸化リチウム層が付着されていることがわかった。

【０２１３】前記$LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$粉末を正極の活物質として用いた以外、実施例１６と同様な円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。

（実施例２０）水酸化ニッケル粉末と水酸化リチウムと硼酸リチウムとをＬｉ：Ｎｉ：Ｂのモル比が１：０．９７：０．３となるように配合し、ボールミルにて十分に混合した後、酸素濃度が１９％となるように空気気流を毎時４０００ｌ導入しながら、７００℃の温度で１時間熱処理を行った。更に、６５０℃で１時間、酸素気流を導入し酸素ガス濃度が９５％以上となるようにして保持した後、降温した。

【０２１４】得られた生成物をＸ線回折により測定したところ、$LiNi_{0.97}B_{0.03}O_2$及び酸化リチウムが検出された。原子吸光法によりリチウム総量を測定し、酸化還元滴定、中和滴定を行ったところ、$LiNi_{0.97}B_{0.03}O_2$粒子表面には、$LiNi_{0.97}B_{0.03}O_2$粒子１００重量％に対して０．１重量％の酸化リチウム層が付着されていることがわかった。

【０２１５】前記$LiNi_{0.97}B_{0.03}O_2$粉末を正極の活物質として用いた以外、実施例１６と同様な円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。

（実施例２１）水酸化ニッケル粉末と水酸化リチウムと水酸化アルミニウムとをＬｉ：Ｎｉ：Ａｌのモル比が１．１：０．９７：０．３となるように配合し、ボールミルにて十分に混合した後、酸素濃度が１９％となるように空気気流を毎時４０００ｌ導入しながら、７００℃の温度で５時間熱処理を行った。更に、６５０℃で１時間、酸素気流を導入し酸素ガス濃度が９５％以上となるようにして保持した後、降温した。

【０２１６】得られた生成物をＸ線回折により測定したところ、$LiNi_{0.97}Al_{0.03}O_2$及び酸化リチウムが検出された。原子吸光法によりリチウム総量を測定し、酸化還元滴定、中和滴定を行ったところ、$LiNi_{0.97}Al_{0.03}O_2$粒子表面には、$LiNi_{0.97}Al_{0.03}O_2$粒子１００重量％に対して０．１重量％の酸化リチウム層が付着されていることがわかった。

【０２１７】前記$LiNi_{0.97}Al_{0.03}O_2$粉末を正極の活物質として用いた以外、実施例１６と同様な円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。

（実施例２２）電解マンガン粉末と水酸化リチウムとをＬｉ：Ｍｎのモル比が１．２：２となるように配合し、ボールミルにて十分に混合した後、酸素濃度が１９％となるように空気気流を毎時４０００ｌ導入しながら、８００℃の温度で５時間熱処理を行った。更に、６５０℃で１時間、酸素気流を導入し酸素ガス濃度が９５％以上となるようにして保持した後、降温した。

【０２１８】得られた生成物をＸ線回折により測定したところ、$LiMn_2O_4$及び酸化リチウムが検出された。原子吸光法によりリチウム総量を測定し、酸化還元滴定、中和滴定を行ったところ、$LiMn_2O_4$粒子表面には、$LiMn_2O_4$粒子１００重量％に対して１．２重量％の酸化リチウム層が付着されていることがわかった。

【０２１９】前記$LiMn_2O_4$粉末を正極の活物質として用いた以外、実施例１６と同様な円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。

（実施例２３）電解マンガン粉末と水酸化リチウムと水酸化ニッケル粉末とをＬｉ：Ｍｎ：Ｎｉのモル比が１．２：１．９：０．１となるように配合し、ボールミルにて十分に混合した後、酸素濃度が１９％となるように空気気流を毎時４０００ｌ導入しながら、８００℃の温度で５時間熱処理を行った。更に、６５０℃で１時間、酸素気流を導入し酸素ガス濃度が９５％以上となるようにして保持した後、降温した。

【０２２０】得られた生成物をＸ線回折により測定した

ところ、$LiMn_{1.9}Ni_{0.1}O_4$及び酸化リチウムが検出された。原子吸光法によりリチウム総量を測定し、酸化還元滴定、中和滴定を行ったところ、$LiMn_{1.9}Ni_{0.1}O_4$粒子表面には、$LiMn_{1.9}Ni_{0.1}O_4$粒子１００重量%に対して１．２重量%の酸化リチウム層が付着されていることがわかった。

【０２２１】前記$LiMn_{1.9}Ni_{0.1}O_4$粉末を正極の活物質として用いた以外、実施例１６と同様な円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。

（実施例２４）電解マンガン粉末と水酸化リチウムと水酸化コバルト粉末とをＬｉ：Ｍｎ：Ｃｏのモル比が１．２：１．９：０．１となるように配合し、ボールミルにて十分に混合した後、酸素濃度が１９％となるように空気気流を毎時４０００１導入しながら、８００℃の温度で５時間熱処理を行った。更に、６５０℃で１時間、酸素気流を導入し酸素ガス濃度が９５％以上となるようにして保持した後、降温した。

【０２２２】得られた生成物をＸ線回折により測定したところ、$LiMn_{1.9}Co_{0.1}O_4$及び酸化リチウムが検出された。原子吸光法によりリチウム総量を測定し、酸化還元滴定、中和滴定を行ったところ、$LiMn_{1.9}Co_{0.1}O_4$粒子表面には、$LiMn_{1.9}Co_{0.1}O_4$粒子１００重量%に対して１．２重量%の酸化リチウム層が付着されていることがわかった。

【０２２３】前記$LiMn_{1.9}Ni_{0.1}O_4$粉末を正極の活物質として用いた以外、実施例１６と同様な円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。

（実施例２５）電解マンガン粉末と水酸化リチウムと硼酸リチウムとをＬｉ：Ｍｎ：Ｂのモル比が１．２：１．９：０．１となるように配合し、ボールミルにて十分に混合した後、酸素濃度が１９％となるように空気気流を毎時４０００１導入しながら、８００℃の温度で５時間熱処理を行った。更に、６５０℃で１時間、酸素気流を導入し酸素ガス濃度が９５％以上となるようにして保持した後、降温した。

【０２２４】得られた生成物をＸ線回折により測定したところ、$LiMn_{1.9}B_{0.1}O_4$及び酸化リチウムが検出された。原子吸光法によりリチウム総量を測定し、酸化還元滴定、中和滴定を行ったところ、$LiMn_{1.9}B_{0.1}O_4$粒子表面には、$LiMn_{1.9}B_{0.1}O_4$粒子１００重量%に対して１．２重量%の酸化リチウム層が付着されていることがわかった。

【０２２５】前記$LiMn_{1.9}B_{0.1}O_4$粉末を正極の活物質として用いた以外、実施例１６と同様な円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。

（実施例２６）電解マンガン粉末と水酸化リチウムと水酸化アルミニウムとをＬｉ：Ｍｎ：Ａｌのモル比が１．２：１．９：０．１となるように配合し、ボールミルにて十分に混合した後、酸素濃度が１９％となるように空気気流を毎時４０００１導入しながら、８００℃の温度で５時間熱処理を行った。更に、６５０℃で１時間、酸素気流を導入し酸素ガス濃度が９５％以上となるようにして保持した後、降温した。

【０２２６】得られた生成物をＸ線回折により測定したところ、$LiMn_{1.9}Al_{0.1}O_4$及び酸化リチウムが検出された。原子吸光法によりリチウム総量を測定し、酸化還元滴定、中和滴定を行ったところ、$LiMn_{1.9}Al_{0.1}O_4$粒子表面には、$LiMn_{1.9}Al_{0.1}O_4$粒子１００重量%に対して１．２重量%の酸化リチウム層が付着されていることがわかった。

【０２２７】前記$LiMn_{1.9}Al_{0.1}O_4$粉末を正極の活物質として用いた以外、実施例１６と同様な円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。

（実施例２７）水酸化ニッケル粉末と水酸化コバルト粉末と水酸化アルミニウムと水酸化リチウムとをＬｉ：Ｎｉ：Ｃｏ：Ａｌのモル比が１．１：０．８：０．１５：０．０５となるように配合し、ボールミルにて十分に混合した後、酸素濃度が１９％となるように空気気流を毎時４０００１導入しながら、７００℃の温度で５時間熱処理を行った。更に、６５０℃で１時間、酸素気流を導入し酸素ガス濃度が９５％以上となるようにして保持した後、降温した。

【０２２８】得られた生成物をＸ線回折により測定したところ、$LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$及び酸化リチウムが検出された。原子吸光法によりリチウム総量を測定し、酸化還元滴定、中和滴定を行ったところ、$LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$粒子表面には、$LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$粒子１００重量%に対して０．１重量%の酸化リチウム層が付着されていることがわかった。

【０２２９】前記$LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$粉末を正極の活物質として用いた以外、実施例１６と同様な円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。

（実施例２８）水酸化ニッケル粉末と水酸化リチウムとをＬｉ：Ｎｉのモル比が１．１：１となるように配合し、ボールミルにて十分に混合した後、酸素ガス濃度が１９％となるように空気気流を毎時４０００１導入しながら、７００℃の温度で５時間熱処理を行った。更に、６５０℃で１時間、酸素気流を導入し酸素ガス濃度が９５％以上となるようにして保持した後、降温した。

【０２３０】得られた生成物をＸ線回折により測定したところ、$LiNiO_2$及び酸化リチウムが検出された。原子吸光法によりリチウム総量を測定し、酸化還元滴定、中和滴定を行ったところ、$LiNiO_2$粒子表面には、$LiNiO_2$粒子１００重量%に対して１．５重量%の酸化リチウム層が付着されていることがわかった。

【０２３１】前記$LiNiO_2$粉末を正極の活物質として用いた以外、実施例１６と同様な円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。

（比較例１３）水酸化ニッケル粉末と水酸化リチウムと

をＬｉ：Ｎｉのモル比が１：１となるように配合し、ボールミルにて十分に混合した後、酸素濃度が１０％となるように空気気流を毎時１０ｌ導入しながら、７００℃の温度で５時間熱処理を行った。

【０２３２】得られた生成物をＸ線回折により測定したところ、水酸化リチウム、酸化リチウム及び$LiNiO_2$が検出された。原子吸光法によりリチウム総量を測定し、酸化還元滴定、中和滴定を行ったところ、$LiNiO_2$粒子表面には、$LiNiO_2$粒子１００重量％に対して酸化リチウム層及び水酸化リチウム層が合わせて０．０５重量％付着されていることがわかった。

【０２３３】前記$LiNiO_2$粉末を正極の活物質として用いた以外、実施例１６と同様な円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。

（比較例１４）水酸化ニッケル粉末と水酸化リチウムとをＬｉ：Ｎｉのモル比が１．２５：１となるように配合し、ボールミルにて十分に混合した後、酸素濃度が１８％となるように空気気流を毎時４０００ｌ導入しながら、７００℃の温度で５時間熱処理を行った。

【０２３４】得られた生成物をＸ線回折により測定したところ、炭酸リチウム、酸化リチウム及び$LiNiO_2$が検出された。原子吸光法によりリチウム総量を測定し、酸化還元滴定、中和滴定を行ったところ、$LiNiO_2$粒子表面には、$LiNiO_2$粒子１００重量％に対して１．８重量％の酸化リチウム層及び０．４重量％の炭酸リチウム層が付着されていることがわかった。

【０２３５】前記$LiNiO_2$粉末を正極の活物質として用いた以外、実施例１６と同様な円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。

（比較例１５）水酸化ニッケル粉末と水酸化リチウムとをＬｉ：Ｎｉのモル比が１：１となるように配合し、ボールミルにて十分に混合した後、酸素濃度が１０％となるように空気気流を毎時１０ｌ導入しながら、７００℃の温度で５時間熱処理を行った。

【０２３６】得られた生成物をＸ線回折により測定したところ、水酸化リチウム、酸化リチウム及び$LiNiO_2$が検出された。原子吸光法によりリチウム総量を測定し、酸化還元滴定、中和滴定を行ったところ、$LiNiO_2$粒子表面には、$LiNiO_2$粒子１００重量％に対して酸化リチウム層及び水酸化リチウム層が合わせて

０．０５重量％付着されていることがわかった。

【０２３７】前記$LiNiO_2$粉末１００重量％に対して炭酸リチウム１．５重量％を加えたものを正極の活物質として用い、実施例１６と同様な方法により正極を作製しようとしたところ、スラリー調製時にスラリーが硬化し、正極を作製できなかった。

【０２３８】（比較例１６）水酸化ニッケル粉末と水酸化リチウムとをＬｉ：Ｎｉのモル比が１：１となるように配合し、ボールミルにて十分に混合した後、酸素濃度が１０％となるように空気気流を毎時１０ｌ導入しながら、７００℃の温度で５時間熱処理を行った。

【０２３９】得られた生成物をＸ線回折により測定したところ、水酸化リチウム、酸化リチウム及び$LiNiO_2$が検出された。原子吸光法によりリチウム総量を測定し、酸化還元滴定、中和滴定を行ったところ、$LiNiO_2$粒子１００重量％に対して酸化リチウム層及び水酸化リチウム層が合わせて０．０５重量％付着されていることがわかった。

【０２４０】前記$LiNiO_2$粉末１００重量％に対して水酸化リチウム１．５重量％を加えたものを正極の活物質として用い、実施例１６と同様な方法により正極を作製しようとしたところ、スラリー調製時にスラリーが硬化し、正極を作製できなかった。

【０２４１】実施例１６～２８および比較例１３～１４の二次電池について、組み立てた時の内部短絡発生個数（１００個中）を調べ、その結果を下記表３に示す。実施例１６～２８および比較例１３～１４の二次電池について、電池組み立て後、２４時間経過したもの及び８５℃で２４時間放置した後のものに周波数１ｋＨｚの交流で内部インピーダンスを測定し、その結果を下記表３に併記する。

【０２４２】また、実施例１６～２８および比較例１３～１４の二次電池について、充電を４．１Ｖまで９００ｍＡで行った後、さらに４．１Ｖの定電圧で行い（トータル充電時間５時間）、３．０Ｖまで９００ｍＡの定電流で放電する充放電を繰り返し、放電容量が初期容量の８０％まで低下した時のサイクル数を測定し、その結果を下記表３に示す。

【０２４３】

【表３】

41　　42

	短絡数	内部インピーダンス（mΩ）		サイクル数
	（個）	初　期	85℃保存後	
実施例16	0	３６	１３６	１０３０
実施例17	2	５４	１４２	９７０
実施例18	1	６３	１４８	８２０
実施例19	1	５６	１１９	９８０
実施例20	1	４７	９８	１０２０
実施例21	2	７１	１２４	８２０
実施例22	3	６６	１３９	８２０
実施例23	1	５８	１４１	８５０
実施例24	2	７２	１３７	８７０
実施例25	1	５２	１４８	９２０
実施例26	1	５３	１１１	１０５０
実施例27	1	４６	８９	１１００
実施例28	2	６３	９７	９００
比較例13	１３	７２	５２４	５７０
比較例14	１１	５９	９７３	４８０
比較例15	——	———	———	———
比較例16	——	———	———	———

【０２４４】実施例１６～２８の非水溶媒二次電池は、比較例１３～１４の二次電池に比べて、捲回時の短絡が少なく、サイクル寿命が長いことがわかる。また、実施例１６～２８の非水溶媒二次電池は、高温保管後の内部インピーダンスの上昇を抑制でき、高温保管後の容量回復率が優れていることがわかる。

【０２４５】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、内圧特性、大電流放電特性及びサイクル特性が改善された非水溶媒二次電池の製造方法を提供できる。また、本発明によれば、サイクル特性及び大電流放電特性が改善され、高温環境下における保管後の容量回復率が高い非水溶媒二次電池を提供することができる。

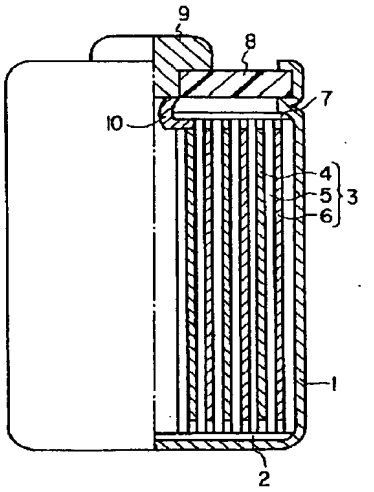
【図面の簡単な説明】

【図１】本発明に係わる円筒形非水溶媒二次電池を示す部分断面図。

【符号の説明】

１…容器、
３…電極群、
４…正極、
５…セパレータ、
６…負極、
８…封口板、
９…正極端子。

【図１】



フロントページの続き

(72)発明者　五十崎　義之
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地　株式会社東芝川崎事業所内

(72)発明者　佐藤　優治
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地　株式会社東芝川崎事業所内

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☑ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.